

Hochauflösende Elektronenbeugung zur Heteroepitaxie von Graphen/Ir(111) und C₆₀/Bi(111)/Si(001)

- Wachstum, Morphologie und Spannungszustand -

Von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

genehmigte

Dissertation

von

Hichem Hattab
geboren in Oberhausen

Duisburg, 2012

Hochauflösende Elektronenbeugung zur Heteroepitaxie von Graphen/Ir(111) und C₆₀/Bi(111)/Si(001): Wachstum, Morphologie und Verspannungszustand

Von der Fakultät für Physik

der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

genehmigte

Dissertation

von

Hichem Hattab

geboren in Oberhausen

Duisburg, 2012

Referent: Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen

Korreferent: Prof. Dr. Marika Schleberger

Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Klaus Hornberger

Tag der Einreichung: 31.08.2011

Tag der mündlichen Prüfung: 27.02.2012

Schlagwörter:

SPA-LEED, CVD, MBE, Ir(111), Graphen, C₆₀, Bi(111), Si(001), Moiré-Effekt, Falten, Verspannung

Keywords:

SPA-LEED, CVD, MBE, Ir(111), Graphene, C₆₀, Bi(111), Si(001), Moiré-Effect, Wrinkles, Stress

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig und nur unter der Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Duisburg, den 31.08.2011

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Wachstum von Kohlenstoffschichten: Graphen auf Ir(111) und C_{60} auf Bi(111)/Si(001). Zur Untersuchung der Struktur der hergestellten Schichten wird hochauflösende niederenergetische Elektronenbeugung (SPA-LEED) eingesetzt.

Graphen-Schichten wurden mittels der chemischen Gasphasenabscheidung bei Temperaturen zwischen 1000 K und 1530 K hergestellt. Neben der mit dem Substrat wohlorientierten epitaktischen Phase sind zusätzlich bei Wachstumstemperaturen zwischen 1000 K und 1460 K zufällig gedrehten Domänen zu beobachten. Unterhalb von 1200 K zeigt das Graphen sehr hohe ungeordnete und zufällig gedrehte Strukturen. Bei Wachstumstemperaturen von 1500 K spiegeln die scharfen Moiré-Reflexe in den Beugungsbildern eine Graphen-Schicht mit nur einer Orientierung wider. Zusätzlich sind auch auf Ir(111) Graphen-Domänen mit einem Drehwinkel kleiner als 2° vorhanden. Für diese Domänen ist die Einrastebedingung mit dem Substrat wie bei den wohlorientierten Domänen erfüllt.

Bei der Herstellung des Graphens bei hohen Temperaturen bilden sich beim Abkühlen des Substrats bis Raumtemperatur Falten in der Graphen-Schicht. Als Funktion der Temperatur wurden die Kinetik der Entstehung der Falten und die Verspannung in der Graphen-Schicht untersucht. Dabei wurde der Moiré-Abstand in den Beugungsbildern als Lupe zur Bestimmung der Änderung der Gitterkonstanten verwendet. Die Daten zeigen eine Hysterese der Graphen-Gitterkonstante, welche sich durch den Zusammenhang zwischen der Entstehung der Falten und der Verspannung in der Graphen-Schicht erklären lässt. Trotz Relaxation des Graphens durch Faltenbildung zeigt die Schicht bei Raumtemperatur immer noch Druckverspannung.

Als zweite Kohlenstoffschicht wurde C_{60} auf Bi(111)/Si(001) untersucht. Sowohl diese Schicht als auch der Bi(111)-Film auf Si(001) wurden mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Als initialisierende Nukleationsphase dient eine bei 80 K aufgedampfte Sublage C_{60} . Nach dem Ausheilen bis 450 K weist diese Lage ein Moiré-Muster mit einer Periodizität von 5 nm, welche durch das Einrasten von C_{60} mit dem virtuellen Substrat entsteht. Schließlich wurde die Bedeckung beim weiteren Aufdampfen von C_{60} variiert. Bei jedem Schritt wurde ein 1D-Profil bei 80 K aufgenommen. Durch den Vergleich der Profile miteinander geht die initiale (1×1) -Phase in die (2×2) -Phase über, sobald die erste Lage geschlossen ist. Die Bildung der zweiten molekularen Lage C_{60} wird durch eine plötzliche Relaxation der lateralen Gitterkonstanten begleitet. Zu-

sätzlich wurde bestätigt, dass C_{60} -Filme dicker als 1 ML den temperaturabhängigen Oberflächenphasenübergang von (2×2) zu (1×1) bei 238 K analog zur vorherigen Studie [1] zeigt.

Das homoepitaktische Wachstum von C_{60} wurde bei Temperaturen zwischen 140 K und 400 K studiert. Durch Beobachtung der Intensität-Oszillation des (00)-Reflexes beim Aufdampfen wurde bestätigt, dass der C_{60} -Film bei einer Temperatur von 350 K Lage-für-Lage wächst. Die Abnahme der Amplitude der Oszillation mit der Wachstumstemperatur und der Bedeckung weist auf die Existenz einer Ehrlich-Schwoebel Barriere hin.

Abstract

The present work focuses on the homoepitaxial growth of carbon film, i.e., Graphene on Ir(111) and C₆₀ auf Bi(111)/Si(001). The investigation of those Systems was performed using spot profile analysis low-energy electron diffraction (SPA-LEED).

Graphene is prepared on Ir(111) via chemical vapor deposition at temperatures between 1000-1530 K. In addition to a well-oriented epitaxial phase, randomly oriented domains are observed for growth temperatures between 1255 and 1460 K. Below 1200 K the graphene layer exhibits high disorder and structural disintegrty. Above 1500 K the clear moiré spots reflect graphene in a single orientation epitaxial phase.

After the growth of graphene at high temperatures wrinkles are formed in the single-layer graphene films during cooldown of the substrate to room temperature. As function of temperature the kinetics of wrinkle formation and the strain state of the graphene layer was studied. Using the moiré spot separation in a low energy electron diffraction pattern as a magnifying mechanism for the difference in the lattice parameters between Ir and graphene we achieved an unrivaled relative precision for the graphene lattice parameter. Our data reveals a characteristic hysteresis of the graphene lattice parameter which is explained by the interplay of reversible wrinkle formation and film strain. We show that graphene layers on Ir(111) always exhibit residual compressive strain at room temperature.

In the second part of this work the Growth of C₆₀ on Bismuth has been studied. The C₆₀ film and Bi(111) film are prepared using Molecular beam epitaxy. Sub-monolayer coverages of C₆₀ were adsorbed at 80 K and annealed to 450 K. These molecular adsorbate layers exhibit a moiré pattern with a periodicity of 5 nm which is determined by the lattice mismatch of the C₆₀ adlayer and the Bi(111) virtual substrate. The coverage of the C₆₀ film was subsequently increased by additional deposition of C₆₀ at 450 K. For each step LEED spot profiles were recorded at 80 K. Comparing these profiles, we conclude that the initial (1 × 1) phase changes into the disordered (2 × 2) phase as soon as the coverage is increased beyond a single layer of C₆₀. The formation of the second molecular C₆₀ layer is accompanied by a sudden relaxation of the lateral lattice parameter of the C₆₀ adlayer. We have additionally confirmed that C₆₀ films thicker than 1 ML show the temperature dependent surface orientational-disordering phase transition from (2 × 2) to (1 × 1) at 238 K in analogy to previous studies.

The Homoepitaxial growth of C₆₀ ist studied at temperatures between 140-400 K. From the Observation of the intensity oscillations of the (00)-spot with C₆₀ coverage

we confirmed the layer-by-layer growth of C_{60} at 350 K. The decrease of the oscillation amplitude with growth temperature and coverage indicates the existence of Ehrlich-Schwoebel step edge barrier.

Abkürzungsverzeichnis

2D, 3D	Zweidimensional, Dreidimensional
Å	Ångström = 10^{-10} m
AFM	Atomic Force Microscope, Rasterkraftmikroskop
Bi	Bismuth
BL	Bilage(n)
BZ	Brillouin Zone
bzw.	Beziehungsweise
CVD	Chemical Vapor Deposition
Cu	Kupfer
eV	Elektronenvolt = $1,602 \times 10^{-19}$
fcc	Face-Centered Cubic, kubisch-flächenzentriert
HWB	Halbwertsbreite
Ir	Iridium
LEED	Low-Energy Electron Diffraction, Beugung niederenergetischer Elektronen
LEEM	Low-Energy Electron Microscopy
MBE	Molecular Beam Epitaxy, Molekularstrahlepitaxie
min	Minuten
ML	Monolage(n)
Ni	Nikel
nm	Nanometer = $1 \cdot 10^{-9}$ m
PEEM	Photo elektronen-Emissions-Mikroskop
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction, Reflexionselektronenbeugung
RT	Raumtemperatur: etwa 300 K
Ru	Ruthenium
Si	Silizium
SPA-LEED	Spot Profile Analyzing Low-Energy Electron Diffraction
STM	Scanning Tunneling Microscope, Rastertunnelmikroskop

TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
UHV	Ultrahochvakuum
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Abkürzungsverzeichnis	v
Einleitung	1
1 Theoretische Grundlagen	3
1.1 Beugung niederenergetischer Elektronen	3
1.1.1 Elektronenbeugung	3
1.1.2 Ewald-Konstruktion	4
1.1.3 Kinematische Näherung	6
1.1.4 Streuphase S	7
1.1.5 Rauigkeit	8
1.1.5.1 Paarkorrelationsfunktion	8
1.1.5.2 Gestufte Oberflächen	9
1.1.5.3 Vertikale Rauigkeit	11
1.1.5.4 Laterale Rauigkeit	12
1.2 Moiré-Effekt	13
1.2.1 Berechnung des Moirés	14
1.2.2 Charakterisierung des Moiré-Musters im reziproken Raum	16
1.3 Debye-Waller-Effekt	17
2 Experimenteller Aufbau	21
2.1 Die Vakuumapparatur	21
2.2 Das SPA-LEED-System	22
2.2.1 Die “interne” Geometrie	23
2.2.2 Die “externe” Geometrie	25
2.3 Quellen	28
2.3.1 Gas-Einlasssystem	28
2.3.2 Thermischer Verdampfer	28
2.4 Probenheizung und Temperaturmessung	29
2.4.1 Ir-Substrat	29
2.4.2 Si-Substrat	31

3	Charakterisierung des Wachstums von Graphen auf Iridium mit SPA-LEED	33
3.1	Die Ir(111)-Ausgangsfläche	33
3.1.1	Untersuchung der Ir(111)-Oberfläche mit SPA-LEED	34
3.1.1.1	Mosaik	37
3.2	Graphen	39
3.3	Wachstum von Graphen bei verschiedenen Temperaturen	41
3.4	Die Moiré-Struktur	52
4	In-situ Beobachtung der Verspannung von Graphen	61
4.1	Präparation von Graphen	62
4.2	Temperaturkorrektur beim Abkühlen	63
4.3	Bestimmung der Gitterkonstante von Graphen	67
4.4	Diskussion	72
4.5	Debye-Waller-Effekt	77
5	Verspannungsnachweis von Bi(111)-Filmen auf Si(001)	81
5.1	Untersuchte Materialsysteme	81
5.1.1	Die Si(001)-Ausgangsfläche	81
5.1.1.1	Präparation der Si(001)-Oberfläche	83
5.1.2	Bismut	84
5.2	Herstellung von Bi(111)-Filmen auf Si(001)	86
5.3	<i>In-situ</i> Beobachtung der Verspannung	91
5.3.1	Theoretische Überlegung	91
5.3.2	Experimenteller Nachweis der Verspannung	95
6	Wachstum von C₆₀-Molekülen	101
6.1	Das C ₆₀ -Molekül	101
6.2	Hetero-epitaktisches Wachstum von C ₆₀ auf Bi(111)-Film	103
6.2.1	Das Beugungsbild	104
6.2.2	Änderung der LEED-Reflexe bei unterschiedlichen C ₆₀ -Schichtdicken	106
6.2.3	Bestimmung der Gitterkonstanten und Nachweis von Verspannungen	108
6.2.4	Temperaturabhängige Untersuchung eines 7 ML dicken C ₆₀ (111)-Films	112
6.3	Homoepitaxie von C ₆₀	117
6.3.1	Wachstum von C ₆₀ auf einem C ₆₀ (111)-Film bei unterschiedlichen Temperaturen	117
6.3.2	G(S)-Kurve: Bestimmung der Stufenhöhe von C ₆₀ (111)-Filmen	119

6.3.3 Ausheilprozess	122
7 Zusammenfassung und Ausblick	125
7.1 Zusammenfassung	125
7.2 Ausblick	128
Lebenslauf	143
Veröffentlichungen	144
Präsentationen	147
Danksagung	148

Einleitung

Die Herstellung von Nanoschichten mit hoher Qualität ist sowohl für die Anwendung, z.B. in der Halbleiterelektronik und Optoelektronik, als auch für die Grundlagenforschung von Interesse. Die Herausforderung ist dabei, immer einen möglichst dünnen, homogenen, verspannungsfreien und atomar glatten Film mit sehr geringer Defektdichte zu schaffen. Solche Filme werden nicht nur zur Anfertigung von elektronischen Bauelementen, sondern auch für die Untersuchung von physikalischen Phänomenen benötigt. Zur Erzeugung der Filme haben sich viele Methoden bewährt. Eine der bekanntesten Techniken ist die Molekularstrahlepitaxie (MBE). MBE wird besonders aufgrund der Genauigkeit in der Schichtdickenbestimmung verwendet. Daher wird sie häufig in der Grundlagenforschung und in Halbleiter-Bauelementen eingesetzt. Das zweitbekannteste Verfahren zur Herstellung von Dünnschichten ist die chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Sie ermöglicht die Beschichtung von großen und komplexen dreidimensional geformten Oberflächen. Zur Analyse der Oberflächenstruktur der Filme sind zahlreiche Methoden vorhanden. Eine der ersten und bekanntesten Methoden ist LEED (Low Energy Electron Diffraction). Sie zählt zu den beugenden Methoden und durch sie werden indirekte Aussagen über die Morphologie einer Oberfläche über einen gemittelten makroskopischen Bereich getroffen. Da das Substrat im Vergleich zu dem darauf aufgedampften Film eine andere Gitterkonstante besitzt, wachsen die Filme wegen der Gitteranpassung verspannt. Die Verspannung führt häufig zu einer Strukturänderung des Films [2], so dass die elektronischen und optischen Eigenschaften der Bauelemente maßgeblich beeinflusst werden [3].

Als vielversprechende Materialien zur Herstellung von organischen Transistoren gelten das Buckminsterfulleren C_{60} [4, 5, 6, 7] und Graphen [8]. Besonders Graphen zeichnet sich durch seine hochinteressanten Eigenschaften aus. In Graphen sind die Mobilität der Elektronen und der ballistische Transport bei Raumtemperatur sehr hoch [9, 10, 11, 12]. Außerdem besitzt Graphen eine hohe Elastizität [13]. Für die Anwendung wird auch hier ein wohl-definiertes und defektfreies Graphen über einen makroskopischen Bereich benötigt. Daher ist das Interesse an der Optimierung des epitaktischen Wachstums von Graphen gestiegen. Das meistuntersuchte System ist Graphen auf SiC [14, 15, 16]. Zunehmend hat jedoch das Wachstum von Graphen auch auf Metallen, wie Ni [17, 18], Ru [19, 20, 21], Cu [22] und Ir [23, 24, 25, 26, 27] an Aufmerksamkeit gewonnen, da sie als Substrate epitaktische Graphen-Schichten mit hoher struktureller Qualität bieten. Außerdem ist es möglich, Graphen auf Isolatoren, wie $SrTiO_3$, TiO_2 , SiO_2 und CaF_2

herzustellen [28].

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, wie die Struktur und Verspannung in den Kohlenstoffschichten (Graphen und C_{60}) auf Metall (Iridium: Ir) bzw. Halbmetall (Bismut: Bi) zusammenhängt. Dabei wird auch das Wachstum von Graphen auf Ir(111) und C_{60} auf Bi(111) untersucht. Als Messmethode zur Analyse der Struktur der Filme wurde hochauflösende niederenergetische Elektronenbeugung (SPA-LEED) eingesetzt. Die Graphen-Schichten wurden durch CVD hergestellt, während die Erzeugung der C_{60} -Filme durch MBE erfolgt.

1 Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

In dieser Arbeit wurde zur Untersuchung der Filmmorphologie die Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) verwendet. Zum besseren Verständnis werden die grundlegenden theoretischen Konzepte in diesem ersten Kapitel erläutert.

1.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

Für Beugungsexperimente an atomaren Kristallgittern kommen nur solche Wellen in Frage, deren Wellenlänge im Ångström-Bereich und damit im Bereich einer Stufenhöhe bzw. einer Gitterkonstante liegt. Dazu zählen Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlen, sowie Strahlen leichter Atome (He). Diese Strahlen unterscheiden sich hinsichtlich der Wechselwirkung mit dem Festkörper voneinander: so werden Elektronen hauptsächlich durch Coulomb-Wechselwirkung an der Elektronenhülle gestreut. Zusätzlich ist der Wechselwirkungsquerschnitt bei den niederenergetischen Elektronen so hoch, dass die Elektronen im Kristall nur in wenige Netzebenen tief eindringen. Damit ist die Beugung mit niederenergetischen Elektronen zur Untersuchung von Kristalloberflächen geeignet.

1.1.1 Elektronenbeugung

Bei LEED liegt die Elektronenenergie (E_e) zwischen 5 und 500 eV. Diese entspricht nach De Broglie einer Elektronenwellenlänge λ_e zwischen 0,05 und 3 nm:

$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{m_e v} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e E}} \quad (1.1)$$

(\hbar : reduziertes plancksches Wirkungsquantum, m_e : Elektronenmasse, p : Impuls, E_e : Elektronenenergie). Die Wellenlänge liegt daher im Bereich atomarer Abstände im Festkörper.

Neben der Elektronenenergie hängt die für die Beugung interessante Interferenzbedingung auch von der Richtung ab, in der die Elektronen auf dem Kristall einfallen. Zum Auftritt einer konstruktiven Interferenz muss der Gangunterschied benachbarter

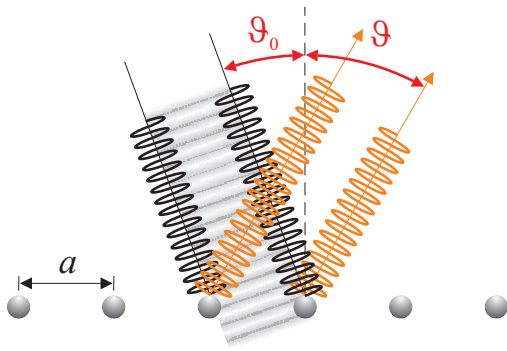


Abbildung 1.1: Streuung einer ebenen Welle an einer Oberfläche

Elementarwellen (Abbildung 1.1) gleich dem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge sein:

$$n\lambda_e = \Delta = a (\sin \vartheta - \sin \vartheta_0). \quad (1.2)$$

Dabei ist a die Gitterkonstante, n die Interferenzordnung, ϑ_0 der Einfallswinkel, und ϑ der Ausfallswinkel. Beim senkrechten Einfall der Elektronen ist $\vartheta_0 = 0$. Damit gilt:

$$\sin \vartheta = n \frac{\lambda_e}{a}. \quad (1.3)$$

Ist der Abstand zwischen dem Detektor und der Probe gleich L , dann gilt $\tan \vartheta = \frac{l_{0n}}{L}$, wobei l_{0n} der räumliche Abstand zwischen dem (00)- und dem (0n)-Reflex in der Detektorebene ist. Da für kleine Einfallswinkel $\vartheta \approx \sin \vartheta \approx \tan \vartheta$ ist, lässt sich die Gleichung 1.3 umschreiben in:

$$l_{0n} = \frac{2\pi n \hbar L}{a \sqrt{2m_e E}}. \quad (1.4)$$

Die letzte Gleichung zeigt, dass neben der Gitterkonstante und der Elektronenenergie insbesondere auch der Abstand zwischen dem Detektor und der Probe in den Abstand l_{0n} eingeht. Zur Bestimmung der Gitterkonstante aus l_{0n} ist es daher wichtig zu wissen, wie groß dieser Abstand ist.

1.1.2 Ewald-Konstruktion

Die Beobachtung der Reflexe in den Beugungsbildern hängt von der Erfüllung der Laue-Bedingung ab. Diese lautet:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{K} = 2\pi h \quad (1.5)$$

$$\vec{a}_2 \cdot \vec{K} = 2\pi k \quad (1.6)$$

$$\vec{a}_3 \cdot \vec{K} = 2\pi l. \quad (1.7)$$

Dabei ist $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ der Streuvektor mit \vec{k}_i dem Wellenvektor der einfallenden Welle und \vec{k}_f dem Wellenvektor der gebeugten Welle, und \vec{a}_i mit $i = 1, 2, 3$ die Basisvektoren. Zusätzlich sollte

$$\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}_{hkl}, \quad (1.8)$$

wobei G_{hkl} ein reziproker Gittervektor ist. Die Laue-Bedingung kann anschaulich gemacht werden, indem ein reziprokes Gitter und eine Kugel mit einem Radius aufgezeichnet werden, dessen Verbindungsvektor zwischen dem Mittelpunkt und dem reziproken (000)-Punkt dem einfallenden Wellenvektor wie in Abbildung 1.2(a) entspricht. Da die Elektronen elastisch gestreut werden, d.h. sowohl die Energie als auch der Impulsbetrag erhalten bleibt, beschreibt die sogenannte Ewald-Kugel alle möglichen Werte von \vec{K} . Schneidet die Ewald-Kugel einen reziproken Gitterpunkt, dann ist die Beziehung 1.8 erfüllt und es entsteht einen Reflex im Beugungsbild.

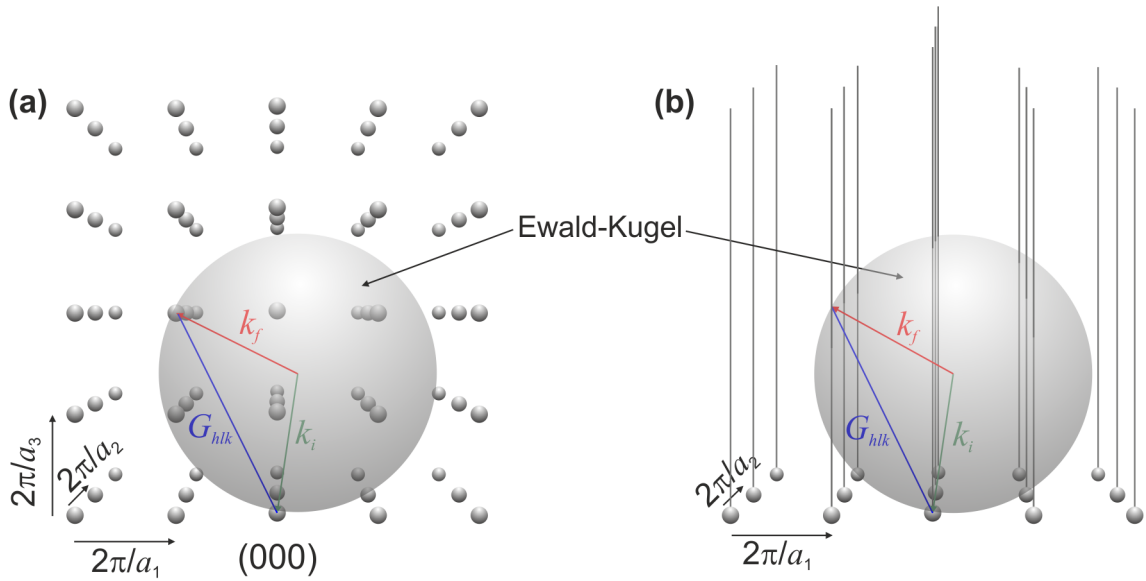


Abbildung 1.2: Ewald-Konstruktion im reziproken Raum (a) eines 3D-Gitters und (b) einer Oberfläche

Bei einer Oberfläche ist keine Periodizität senkrecht zur Oberfläche vorhanden. Deshalb bilden sich im reziproken Raum aus diskreten Punkten Stangen senkrecht zur Oberfläche wie in Abbildung 1.2(b). In diesem Fall gibt die Ewald-Konstruktion den maximal möglichen Bereich der Streuung an, denn es reicht, wenn die Stangen die Kugel schneiden.

1.1.3 Kinematische Näherung

Die Streuung der Elektronen an der Oberfläche lässt sich analog zur Fraunhoferschen Beugung behandeln, da der Abstand zwischen Elektronenquelle, Probe und Detektor, verglichen mit der Wellenlänge der Elektronen, sehr groß ist. Deshalb können sowohl die einfallende, als auch die ausfallende Elektronenwelle als ebene Wellen betrachtet werden. Durch die Superposition der Einzelstreuungsprozesse kann die sogenannte Streuamplitude beschrieben werden:

$$\psi(\vec{K}, \vec{k}_i) = \sum_n f(\vec{r}_n, \vec{K}, \vec{k}_i) e^{i\vec{K}\vec{r}_n}, \quad (1.9)$$

wobei \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden Welle ist, $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ der Streuvektor, $f(\vec{r}_n, \vec{K}, \vec{k}_i)$ der Formfaktor und \vec{r}_n die Position des n-ten Streuers. Aus der Streuamplitude folgt die einzige experimentell zugängliche Größe, die Intensität I :

$$I(\vec{K}, \vec{k}_i) = |\psi(\vec{K}, \vec{k}_i)|^2 = \left| \sum_n f(\vec{r}_n, \vec{K}, \vec{k}_i) e^{i\vec{K}\vec{r}_n} \right|^2 \quad (1.10)$$

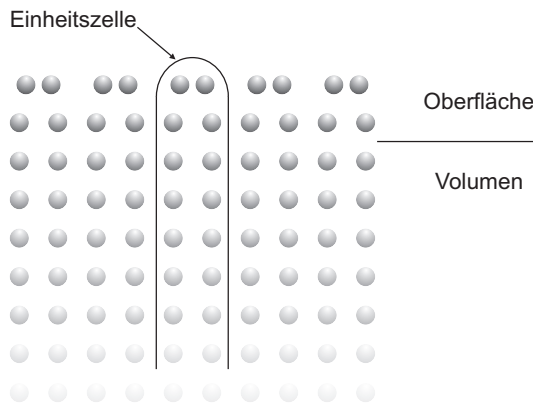


Abbildung 1.3: Einheitszelle einer Oberfläche: In der kinematischen Näherung wird die Oberfläche in gleichartige Einheitszellen zerlegt. Mehrfachstreuung und unterschiedliche Streuquerschnitte werden nur innerhalb einer Einheitszelle durch den Formfaktor berücksichtigt.

Zur Vereinfachung der Rechnung wird die Oberfläche in identische, in das Volumen hineinreichende Einheitszellen unterteilt, wie in Abbildung 1.3 dargestellt ist. Da alle Einheitszellen den gleichen Formfaktor besitzen, können die Formfaktoren $f(\vec{r}_n, \vec{K}, \vec{k}_i)$ durch einen mittleren Formfaktor $\langle f(\vec{K}, \vec{k}_i) \rangle$ genähert werden. Damit kann die Intensität in einen Formfaktor $F(\vec{K}, \vec{k}_i)$ und einen Gitterfaktor $G(\vec{K})$ separiert werden:

$$I(\vec{K}, \vec{k}_i) = F(\vec{K}, \vec{k}_i) \cdot G(\vec{K}) \quad (1.11)$$

Dabei ist

$$F(\vec{K}, \vec{k}_i) = \left| \langle f(\vec{K}, \vec{k}_i) \rangle \right|^2 \quad (1.12)$$

und

$$G(\vec{K}) = \left| \sum_n e^{i\vec{K}\vec{r}_n} \right|^2. \quad (1.13)$$

Der dynamische Formfaktor $F(\vec{K}, \vec{k}_i)$ beschreibt das Verhalten einer Einheitszelle und berücksichtigt die Mehrfachstreuprozesse, welche wegen des großen Wechselwirkungsquerschnitts der Elektronen nicht mehr vernachlässigbar sind. Der Gitterfaktor $G(\vec{K})$ gibt an, wie die Einheitszellen angeordnet sind. Da der Formfaktor bei senkrecht einfallenden Elektronen mit der Parallelkomponente des Streuvektors kaum variiert, hängt er demzufolge fast nur von der senkrechten Komponente und somit von der Energie E ab: $F(\vec{K}, \vec{k}_i) = F(E)$

Bei einer perfekten glatten Oberfläche ist das Integral des Gitterfaktors über die Brillouin-Zone wegen der Periodizität der Einheitszellen konstant. Damit ergibt sich die auf die Brillouin-Zone normierte Intensität:

$$\frac{I(\vec{K})}{\int_{BZ} dk_x dk_y F(E)(\vec{K})} = \frac{\langle F(E) \rangle G(\vec{K})}{\int_{BZ} dk_x dk_y \langle F(E) \rangle G(\vec{K})} = \frac{G(\vec{K})}{\text{Konst}}. \quad (1.14)$$

Sie ist nicht mehr vom Formfaktor abhängig. Durch die Normierung lässt sich daher aus dem gemessenen Intensitätsprofil $I(\vec{K})$ auf den Gitterfaktor $G(\vec{K})$ schließen.

1.1.4 Streuphase S

Die Streuphase S gibt in Einheiten der Wellenlänge die Phasenverschiebung zwischen den Elektronenwellen an, die von zwei durch eine Stufenkante getrennten Terrassen gestreut werden (Abbildung 1.4). Sie lässt sich beschreiben durch:

$$S = \frac{\Delta}{\lambda_e} = \frac{2d \cos \vartheta}{\lambda_e}, \quad (1.15)$$

wobei Δ der Gangunterschied, d die Stufenhöhe und ϑ der Einfallswinkel der Elektronen ist. Über die De Broglie-Wellenlänge $\lambda_e = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e E_e}}$ kann die Streuphase durch die Energie ausgedrückt werden:

$$S = \frac{d \cos \vartheta \sqrt{2m_e}}{\pi\hbar} \sqrt{E} = 2d(\text{\AA}) \cos \vartheta \sqrt{\frac{E(\text{eV})}{150,4}}. \quad (1.16)$$

Um die Streuphase in Abhängigkeit von K_\perp zu erhalten, wird die Energie durch ihre Definition $E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m_e}$ ersetzt. Daraus ergibt sich

$$S = \frac{K_\perp d}{2\pi}. \quad (1.17)$$

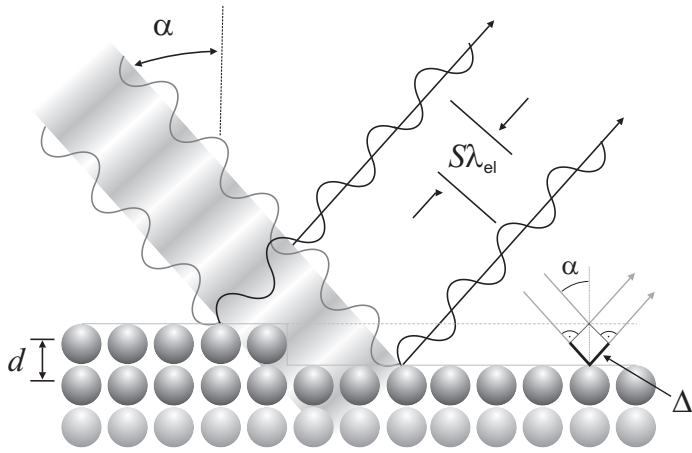


Abbildung 1.4: Die Phasenverschiebung zwischen zwei Wellen durch die Streuung der Elektronen an einer atomaren Stufe: wenn der Gangunterschied ein halbzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, so überlagern sich die Wellen destruktiv. Im Beugungsbild entspricht dies einer Auslöschung des Reflexes. Gleichzeitig ist der Reflex maximal empfindlich auf Rauigkeit (Gegenphase-Bedingung). Bei ganzzahligen Vielfachen ist die Überlagerung konstruktiv und der Reflex ist völlig unempfindlich für die Rauigkeit (In-Phase-Bedingung).

Bei ganzzahligen S (In-Phase-Bedingung) interferieren die Elektronenwellen für $K_{\parallel} = 0$ konstruktiv, und sind deshalb unempfindlich auf die Rauigkeit der Oberfläche (gestufte Oberfläche). Dagegen ist die Empfindlichkeit für die Oberflächenrauigkeit bei halbzahlgiger Phase (Gegenphase-Bedingung) maximal.

1.1.5 Rauigkeit

1.1.5.1 Paarkorrelationsfunktion

Auf der Oberfläche kann die Position der Streuer eines Kristalls durch ihre Dichtefunktion

$$\rho = \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \quad (1.18)$$

beschrieben werden. Wird die Gleichung 1.18 in die Gleichung 1.13 eingesetzt, ergibt sich der Gitterfaktor:

$$G(\vec{K}) = \left| \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} \right|^2 \quad (1.19)$$

$$= \int d^3r' \int d^3r'' \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}'') e^{i\vec{K}(\vec{r}' - \vec{r}'')} \quad (1.20)$$

$$= \int d^3r e^{i\vec{K}\vec{r}} \underbrace{\int d^3r' \rho(\vec{r}' + \vec{r}) \rho(\vec{r})}_{C(\vec{r})} \quad (1.21)$$

$$= \int d^3r e^{i\vec{K}\vec{r}} C(\vec{r}). \quad (1.22)$$

$C(\vec{r})$ wird als Paarkorrelationsfunktion bezeichnet und gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Streuer am Ort \vec{r} zu finden ist. Sie ist die Fouriertransformation des Gitterfaktors. In ihr ist die Information enthalten, die sich aus den gemessenen Intensitäten erhalten lässt. Es ist prinzipiell nicht möglich, auf die ursprüngliche Dichtefunktion zu schließen, da bei der Detektion eines Elektrons die Phaseninformation verloren geht. Es wird berücksichtigt, dass experimentell der Gitterfaktor mit der Instrumentenfunktion gefaltet ist.

1.1.5.2 Gestufte Oberflächen

Bisher wurde angenommen, dass die Oberfläche perfekt glatt ist. Aber beim epitaktischen Wachstum treten im Allgemeinen gestufte Oberflächen, z.B. Inseln auf. Deshalb wird die Position der Streuer nicht nur lateral, sondern auch vertikal in ganzzahligen Vielfachen Δ_h des Schichtabstands d beschrieben und die Dichtefunktion kann wie folgt geschrieben werden:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n_1, n_2, \Delta_h} \delta(\vec{r} - (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + \Delta_h d \vec{a}_z)), \quad (1.23)$$

wobei n_1, n_2, Δ_h ganzzahlig sind. Wird der Streuvektor bzw. der Ortsvektor in seine parallele und senkrechte Komponente zerlegt ($\vec{K} = \vec{K}_\perp + \vec{K}_\parallel$ bzw. $\vec{r} = \vec{r}_\perp + \vec{r}_\parallel$), so ergibt sich der Gitterfaktor:

$$G(\vec{K}_\parallel, \vec{K}_\perp) = \int d^3r C(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad (1.24)$$

$$= \int d^2r_\parallel \underbrace{\int dr_\perp C(\vec{r}_\parallel, \vec{r}_\perp) e^{i\vec{K}_\perp \vec{r}_\perp} e^{i\vec{K}_\parallel \vec{r}_\parallel}}_{\varphi(\vec{r}_\parallel, \vec{K}_\perp)}. \quad (1.25)$$

In diesem Fall entspricht der Gitterfaktor der 2D-Fouriertransformation der Phasenkorrelation $\varphi(\vec{r}_\parallel, \vec{K}_\perp)$. Durch den Einsatz der Dichtefunktion ρ und des Streuvektors $K_\perp = \frac{2\pi S}{d}$ in die Gleichung 1.25 ergibt sich die Phasenkorrelation φ in Abhängigkeit von der Streuphase S :

$$\varphi(\vec{r}_\parallel, \vec{K}_\perp) = \sum_{\Delta_h > 0} C(\vec{r}, \Delta_h) e^{2\pi i \Delta_h S} \quad (1.26)$$

Bei einer endlichen Anzahl von Schichten mit der normierten sichtbaren Bedeckung p_h der n -ten Schicht ($\sum_h p_h = 1$) lässt sich die Paarkorrelation nach Lent separieren [29]:

$$C(\vec{r}, \Delta_h \neq 0) = (1 - \Phi_{\Delta_h}(\vec{n})) \sum_h p_{h+\Delta_h} p_h = (1 - \Phi_{\Delta_h}(\vec{n})) C_{\Delta_h} \quad (1.27)$$

mit der Normierung $\sum_n C(\vec{r}, \Delta_h) = 1$, wobei Φ_{Δ_h} Funktionen sind, die die Randbedingungen

$$\Phi_{\Delta_h}(\vec{n} \rightarrow 0) = 1 \text{ und } \Phi_{\Delta_h}(\vec{n} \rightarrow \infty) = 0 \quad (1.28)$$

erfüllen. Wird dies in der Gleichung 1.24 eingesetzt, so erhält man den Gitterfaktor:

$$G(\vec{K}) = G_0(\vec{K}_\perp) G_{id}(\vec{K}_\parallel) + [1 - G_0(\vec{K}_\perp)] \Phi_{step}(\vec{K}_\parallel, \vec{K}_\perp), \quad (1.29)$$

wobei

$$G_{id}(\vec{K}_\parallel) = \sum_n \delta(\vec{K}_\parallel - (n_1 \vec{a}_1^* + n_2 \vec{a}_2^*)) \quad (1.30)$$

mit den reziproken Gittervektoren \vec{a}_1^* und \vec{a}_2^* die Position der Reflexe bestimmt ist. Aus der Gleichung 1.29 lässt sich die Aussage treffen, dass ein Reflexprofil aus zwei Teilen besteht: der Spitze,

$$G_0(\vec{K}_\perp) = \sum_{\Delta_h > 0} C_{\Delta_h} \cos(2\pi \Delta_h S) = G(S), \quad (1.31)$$

deren Intensität sich periodisch mit der Streuphase ändert und deren Halbwertsbreite durch die instrumentale Verbreiterung bestimmt ist und der Schulter,

$$[1 - G_0(\vec{K}_\perp)] \Phi_{step}(\vec{K}_\parallel, \vec{K}_\perp) = \sum_{\Delta_h > 0} \int d^2 \vec{n} C_{\Delta_h} \Phi_{\Delta_h}(\vec{n}) e^{i \vec{K}_\parallel \vec{n}}, \quad (1.32)$$

die durch die Interferenz der Elektronen an unterschiedlichen Terrassen entsteht. Der Anteil der Spitze ist bei einer In-Phase-Bedingung maximal, der Anteil der Schulter demzufolge minimal. Bei einer Gegenphase-Bedingung ist es entsprechend umgekehrt.

Durch die Variation der relativen integralen Intensität der Zentralspitze vom (00)-Reflex mit der Phase, d.h. aus der Funktion $G(S)$, kann die vertikale Verteilung der sichtbaren Bedeckung erhalten werden. Aus der Form der Schulter sind Aussagen über die laterale Verteilung der Stoffe bzw. Inseln möglich, da die Verbreiterung der Schulter von Φ_{step} abhängig ist.

Das Zwei-Schicht-System

Bei einem Lage-für-Lage-Wachstum wird nur die oberste Lage zu einer geschlossenen Schicht vervollständigt, bevor darauf wieder eine neue Lage wächst. Dann ist jedes Atom von der Oberfläche nur in einer der beiden obersten Lagen zu finden und es gilt

für die sichtbare Bedeckung p_h :

$$p_0 = 1 - \theta \quad (1.33)$$

$$p_1 = \theta \quad (1.34)$$

$$p_n = 0, \text{ sonst,} \quad (1.35)$$

wobei θ die Bedeckung ist und von 0 bis 1 läuft. Dieser Prozess wiederholt sich für jede weitere Schicht, nachdem die erste Lage schon abgeschlossen ist. Dadurch vereinfacht sich die Gleichung 1.31 zu

$$G(S, \theta) = 1 - 2\theta(1 - \theta)(1 - \cos(2\pi\Delta_h S)) \quad (1.36)$$

Bei einer halben Bedeckung ergibt sich

$$G(S, \theta = \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}(1 + \cos(2\pi\Delta_h S)) \quad (1.37)$$

und bei einer halbzahligen Phase erhält man

$$G(S = \frac{1}{2}, \theta) = (1 - 2\theta)^2. \quad (1.38)$$

Eine Anwendung von Gleichung 1.37 ist die $G(S)$ -Analyse. Eine Beispiel hierfür findet sich beim Wachstum von C_{60} auf $C_{60}(111)$ (Abschnitt 6.3.2)

1.1.5.3 Vertikale Rauigkeit

Unter bestimmten Annahmen kann man aus der $G(S)$ -Analyse die Schichtverteilung p_h bestimmen. Aus der Form von $G(S)$ lässt sich die Rautiefe ermitteln, die als Standardabweichung der Höhenfunktion definiert ist:

$$\Delta_r = \sqrt{\langle \Delta_h^2 \rangle - \langle \Delta_h \rangle^2} \quad (1.39)$$

Wird $G(S)$ bis zur zweiten Ordnung um die In-Phase entwickelt, so verschwindet die erste Ableitung und es ergibt sich:

$$G(S) \approx 1 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G(S)}{\partial S^2} (\delta S)^2. \quad (1.40)$$

Nach der Berechnung der zweiten Ableitung von $G(S)$:

$$\frac{\partial^2 G(S)}{\partial S^2} = -2(2\pi)^2 \left(\sum_h p_h \Delta_h^2 - \left(\sum_h p_h \Delta_h \right)^2 \right) \quad (1.41)$$

$$= -2(2\pi)^2 \left(\langle \Delta_h^2 \rangle - \langle \Delta_h \rangle^2 \right) \quad (1.42)$$

$$= -2(2\pi)^2 \Delta_r^2 \quad (1.43)$$

erhält man :

$$G(S) \approx 1 - (2\pi\Delta_r)^2 (\delta S)^2 \quad (1.44)$$

Nahe der In-Phase-Bedingung kann aus der Krümmung von $G(S)$ die Rautiefe bestimmt werden.

Es wird zusätzlich angenommen, dass die $G(S)$ -Kurve nahe der In-Phase-Bedingung gaußförmig ist [30, 31]:

$$G(S) \approx e^{-\Delta_r^2 (2\pi\delta S)^2} \quad (1.45)$$

Die Rautiefe kann also ebenso aus der Halbwertsbreite dieser Gaußfunktion bestimmt werden.

1.1.5.4 Laterale Rauigkeit

Aus der Form der Reflexe können auch Informationen gewonnen werden, da die Form von der Terrassenverteilung an der Oberfläche abhängt. Im eindimensionalen Fall ergibt sich für den diffusen Anteil des Profiles bei einer geometrischen Terrassenbreitenverteilung mit der mittleren Terrassenbreite $\bar{\Gamma}$ ein Lorentz-Profil [29]

$$\Phi(K_{\parallel}) = \frac{1}{2} \frac{\kappa}{\kappa^2 + K_{\parallel}^2}, \quad (1.46)$$

wobei $\kappa = 2/\bar{\Gamma}$ ist. Aus der Halbwertsbreite (HWB) vom (00)-Reflex kann die mittlere Terrassenlänge ermittelt werden:

$$\bar{\Gamma} = 4/\text{HWB} \quad (1.47)$$

Bei isotropen zweidimensionalen Inseln mit geometrischer Verteilung der Terrassenbreiten lässt sich das Reflexprofil des diffusen Anteils durch die Lorentz_{3/2}-Funktion [32]

$$\Phi(K_{\parallel}) = \frac{1}{2} \frac{\kappa}{(\kappa^2 + K_{\parallel}^2)^{3/2}} \quad (1.48)$$

beschreiben. Wenn die Terrassenbreitenverteilung hingegen eine scharfe Gammaverteilung ist, dann ergibt sich im reziproken Raum um die Reflexe ein Ring: der sogenannte “Henzler Ring” [33]. In diesem Fall lässt sich die Intensität des Rings in radialer Richtung durch die Superposition zweier Lorentz-Funktionen beschreiben, die gleichmäßig links und rechts verschoben sind [34, 35]. Diese Intensitätsverteilung des Rings wird mit Ringlorentzfunktion bezeichnet.

1.2 Moiré-Effekt

Der Moiré-Effekt ist eine Kontraständerung bei der Überlagerung zweier periodischer Strukturen. In unserer Alltagswelt ist eine Vielzahl solcher Kontraständerungen in Form von geometrischen Überlagerungsmustern zu beobachten; nämlich überall dort, wo mindestens zwei ähnliche Gitter übereinanderliegen. Als Beispiel für solche Muster ist das Geländer der Treppe auf dem Duisburger Hauptbahnhof zu sehen (Abbildung 1.5(a)). Das Geländer besteht aus Platten, die wiederum periodische Lochgitter sind. Im Vergleich zur einzelnen Platte (Abbildung 1.5(c)) zeigen zwei hintereinander liegende Platten zusätzlich einen periodischen Kontrast (Abbildung 1.5(b)).

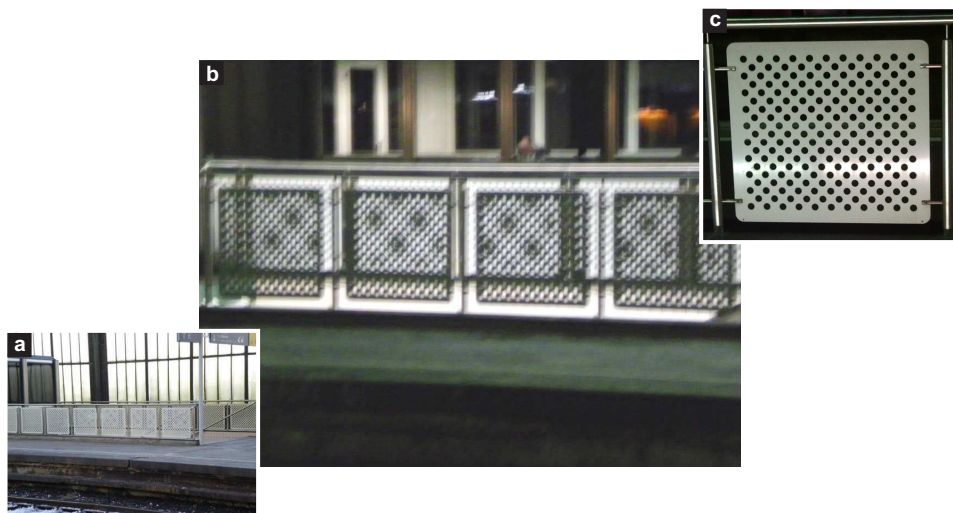


Abbildung 1.5: (a) Das Geländer der Treppe auf dem Duisburger Hauptbahnhof. (b) Moiré-Effekt durch zwei hintereinanderliegende Platten. (c) Die Platte.

1.2.1 Berechnung des Moirés

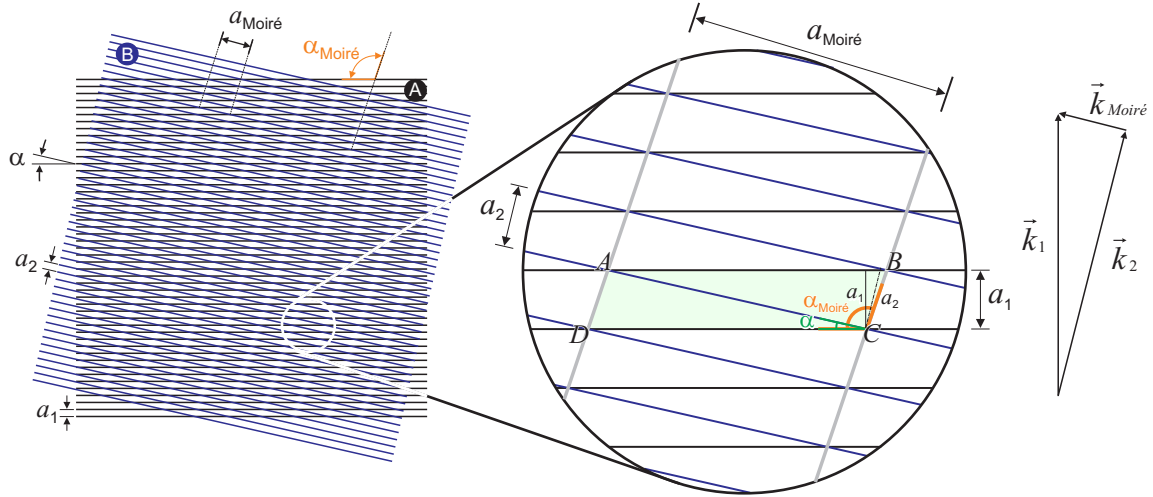


Abbildung 1.6: Moiré-Muster durch die Überlagerung von zwei Gittern, die verschiedene Gitterkonstanten besitzen und um einen Winkel α zueinander gedreht sind. Links: Die zugehörigen reziproken Vektoren.

Wird ein Gitter A mit einer Gitterkonstante a_1 über ein Gitter B mit einer Gitterkonstante a_2 gelegt, die um einen Winkel α zueinander gedreht sind, so bildet sich ein Moiré-Muster, wie es in [Abbildung 1.6](#) dargestellt ist. Dieses Moiré-Muster ist ein Gitter mit einer Gitterkonstante $a_{\text{Moiré}}$ und schließt einen Winkel $\alpha_{\text{Moiré}}$ mit dem Gitter A ein. Mit Hilfe trigonometrischer Formeln ist die Gitterkonstante $a_{\text{Moiré}}$ und der Winkel $\alpha_{\text{Moiré}}$ zu berechnen. Nach dem Kosinussatz ist die folgende Gleichung aus der [Abbildung 1.6](#) herleitbar:

$$\overline{AD}^2 = \overline{AC}^2 + \overline{DC}^2 - 2\overline{AC} \cdot \overline{DC} \cos \alpha \quad (1.49)$$

Durch die Fläche des Parallelogramms $ABCD$

$$\overline{AD} \cdot a_{\text{Moiré}} = \overline{DC} \cdot a_1 \Rightarrow \overline{AD} = \frac{\overline{DC} \cdot a_1}{a_{\text{Moiré}}} \quad (1.50)$$

wird die Gleichung 1.49 umgeschrieben in:

$$\left(\frac{\overline{DC} \cdot a_1}{a_{\text{Moiré}}}\right)^2 = \overline{AC}^2 + \overline{DC}^2 - 2\overline{AC} \cdot \overline{DC} \cos \alpha. \quad (1.51)$$

Zusätzlich gilt aber auch:

$$\frac{\overline{AC}}{\overline{DC}} = \frac{a_1}{a_2} \quad (1.52)$$

Wird die Gleichung 1.51 durch \overline{DC}^2 geteilt und wird $\frac{\overline{AC}}{\overline{DC}}$ durch $\frac{a_1}{a_2}$ ersetzt, so erhält man:

$$\left(\frac{a_1}{a_{\text{Moiré}}}\right)^2 = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^2 + 1 - 2\frac{a_1}{a_2} \cos \alpha. \quad (1.53)$$

Auflösen nach $a_{\text{Moiré}}$ gibt die Funktion der Gitterkonstante des Moiré-Musters:

$$a_{\text{Moiré}} = \frac{a_1 a_2}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 - 2a_1 a_2 \cos \alpha}} \quad (1.54)$$

Diese Gleichung zeigt, dass, je kleiner der Winkel zwischen den Gittern A und B ist, desto größer die Gitterkonstante des Moiré-Musters ist. Im Fall zweier Gitter mit identischer Gitterkonstante ($a_1 = a_2 = a$) vereinfacht sich 1.54 in :

$$a_{\text{Moiré}} = \frac{a}{2a \sin(\alpha/2)} \quad (1.55)$$

Der Moiré-Winkel $\alpha_{\text{Moiré}}$ lässt sich wie folgt berechnen:

Aus der Abbildung 1.6 kann man zwei Verhältnisse ablesen:

$$\overline{BC} = \frac{a_1}{\cos(\alpha_{\text{Moiré}} - \pi/2)} = \frac{a_1}{\sin(\alpha_{\text{Moiré}})} \quad (1.56)$$

und

$$\overline{BC} = \frac{a_2}{\sin(\alpha_{\text{Moiré}} - \alpha)}. \quad (1.57)$$

Daraus erhält man:

$$a_2 = a_1 \frac{\sin(\alpha_{\text{Moiré}} - \alpha)}{\sin(\alpha_{\text{Moiré}})} \quad (1.58)$$

Da

$$a_2 \sin(\alpha_{\text{Moiré}}) = a_1 (\sin \alpha_{\text{Moiré}} \cos \alpha - \sin \alpha \cos \alpha_{\text{Moiré}}), \quad (1.59)$$

ist

$$\tan \alpha_{\text{Moiré}} = \frac{a_1 \sin \alpha}{a_1 \cos \alpha - a_2}. \quad (1.60)$$

1.2.2 Charakterisierung des Moiré-Musters im reziproken Raum

Da die LEED-Bilder Abbildungen des reziproken Raums sind, ist es wichtig zu wissen, wie die Gitterkonstante des Moiré-Musters im reziproken Raum hergeleitet werden kann. Aus der Abbildung 1.6 rechts ist zu sehen, dass die reziproken Vektoren von den Gittern A, B und dem Moiré-Muster in der folgenden Beziehung stehen:

$$\vec{k}_{\text{Moiré}} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2. \quad (1.61)$$

Wird dies quadriert, so ergibt sich Folgendes:

$$k_{\text{Moiré}}^2 = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 - 2 k_1 \cdot k_2 \cdot \cos \alpha} \quad (1.62)$$

Ersetzt man k_i mit $\frac{2\pi}{a_i}$ (wobei $i = \text{Moiré}, 1, 2$), so erhält man:

$$a_{\text{Moiré}} = \frac{a_1 \cdot a_2}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 - 2 a_1 \cdot a_2 \cdot \cos \alpha}}. \quad (1.63)$$

Dies stimmt mit der Gleichung 1.54 überein.

Die Rechnung im Abschnitt 1.2.1 bzw. 1.2.2 gilt aber nur unter der Voraussetzung, dass $a_1 \approx a_2$ ist. Im Fall von $a_2 \approx M a_1$ mit M ganzzahlig, wurden Moiré-Muster von *Abolhassani et al.* durch die Fourier-Analyse unter der Annahme charakterisiert, dass der Winkel α zwischen dem Gitter A und dem Gitter B sehr klein ist. Aus dieser Analyse ergibt sich [36] :

$$a_{\text{Moiré}} = \frac{a_1 \cdot a_2}{\sqrt{M^2 a_1^2 + a_2^2 - 2M \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot \cos \alpha}}. \quad (1.64)$$

Die Gleichung 1.64 zeigt, dass die Funktion der Moiré-Gitterkonstante nicht nur von der Gitterkonstante der beiden Gitter und dem Winkel α , sondern auch von M abhängt. Für $\alpha = 0$ heißt das, dass die beiden Gitter zueinander parallel sind und es gilt:

$$a_{\text{Moiré}} = \frac{a_1 \cdot a_2}{M a_1 - a_2} \quad (1.65)$$

Damit folgt die Bedingung für die reziproken Gittervektoren des Moiré-Musters und der ursprünglichen Gitter A und B:

$$k_{\text{Moiré}} = M \cdot k_1 - k_2 \quad (1.66)$$

und im allgemeinen Fall

$$\vec{k}_{\text{Moiré}} = M \cdot \vec{k}_1 - \vec{k}_2 \quad (1.67)$$

1.3 Debye-Waller-Effekt

Durch die Erhöhung der Temperatur (T) dehnt sich eine Kristalloberfläche aus und die Atome werden in Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage versetzt. Die Schwingungsamplitude der Atome \vec{u}_n ist umso größer, je höher die Temperatur ist. Durch die Ausdehnung der Oberfläche verschieben sich die Beugungsreflexe im Beugungsbild zum (00)-Reflex hin und die Wechselwirkung der Phononen mit dem Elektronenstrahl führt zur Abnahme der Intensität der Reflexe und Zunahme des Untergrundes. In diesem Fall kann die Position der Atome aus der Ruhelage \vec{r}_n durch $\vec{r}' = \vec{r}_n - \vec{u}_n$ beschrieben werden. Da die Vibration der Atome hochfrequent ist, wird nur der zeitliche Mittelwert der Intensität gemessen:

$$\langle I \rangle \propto \sum_{ij} e^{i\vec{K}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle e^{i\vec{K}(\vec{u}_i - \vec{u}_j)} \rangle. \quad (1.68)$$

Wird die zweite Exponentialfunktion in eine Taylorreihe entwickelt, wobei berücksichtigt wird, dass $\langle \vec{u}_i \rangle = 0$ bzw. $\langle \vec{u}_j \rangle = 0$ ist, dann ergibt sich [37]:

$$\langle e^{i\vec{K}(\vec{u}_i - \vec{u}_j)} \rangle = 1 - \frac{1}{2} \langle (\vec{K}(\vec{u}_i - \vec{u}_j))^2 \rangle + \dots \quad (1.69)$$

$$\approx e^{-\frac{1}{2} \langle (\vec{K}(\vec{u}_i - \vec{u}_j))^2 \rangle} \quad (1.70)$$

$$= e^{-\frac{1}{2} \left(\langle (\vec{K} \cdot \vec{u}_i)^2 \rangle + \langle (\vec{K} \cdot \vec{u}_j)^2 \rangle \right)} e^{\langle (\vec{K} \cdot \vec{u}_i)(\vec{K} \cdot \vec{u}_j) \rangle} \quad (1.71)$$

Ist die Oberfläche eine äquidistante Anordnung von identischen Atomen, dann folgt aus der Gleichung 1.68 die Intensität:

$$\langle I \rangle \propto e^{-2M} \sum_{ij} e^{i\vec{K}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \left(1 + \langle (\vec{K} \cdot \vec{u}_i)(\vec{K} \cdot \vec{u}_j) \rangle + \dots \right), \quad (1.72)$$

mit $2M = \langle (\vec{K} \cdot \vec{u})^2 \rangle$. Diese Intensität kann in 3 Terme separiert werden (Tabelle 1.8):

$$\langle I \rangle = \langle I_0 \rangle + \langle I_1 \rangle + \langle I_2 \rangle \quad (1.73)$$

Der erste Term wird Null-Phonon-Beitrag genannt und wirkt sich auf die Intensität des Beugungsreflexes aus. Der zweite wird als Ein-Phonon-Beitrag bezeichnet. Dieser hängt von k_{\parallel} ab und führt zur Verbreiterung des Beugungsreflexes. Der letzte Term ist der Multi-Phononen-Beitrag und trägt zum konstanten Untergrund bei. Bei höheren Temperaturen ist dieser Term dominant (Abbildung 1.7).

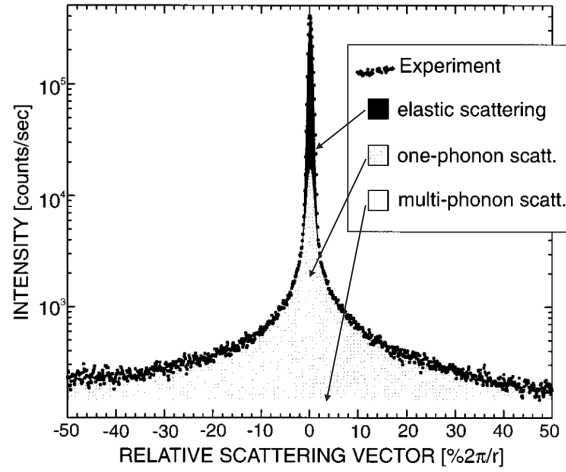


Abbildung 1.7: Beitrag der drei Komponenten zur Gesamtintensität: Null-Phonon-, Ein-Phonon- und Multiphononenbeitrag [38].

Beiträge	Integrale Intensität
Null-Phonon-Beitrag (elastische Streuung)	$\langle I_0 \rangle = \int_{BZ} I_0 dk_{\parallel} \propto e^{-2M}$
Ein- Phonon-Beitrag	$\langle I_1 \rangle = \int_{BZ} I_1 dk_{\parallel} \propto 2M e^{-2M} \frac{1}{ \vec{K} - \vec{g}_{\parallel} } \arctan \frac{\pi/a}{ \vec{K} - \vec{g}_{\parallel} }$
Multiphononenbeitrag	$\langle I_2 \rangle = \int_{BZ} I_2 dk_{\parallel} \propto e^{-2M} (e^{-2M} - 1 - 2M)$

Abbildung 1.8: Integrale Intensitäten der Beiträge, $\langle I_0 \rangle$, $\langle I_1 \rangle$, $\langle I_2 \rangle$ [30].

Der Faktor e^{-2M} ist unter dem Namen *Debye-Waller-Faktor* bekannt. Dabei gibt der Faktor $2M$ die Projektion der Auslenkung \vec{u} auf die Richtung des Streuvektors an. Wird die Auslenkung \vec{u} als isotrop angenommen, dann kann das Skalarprodukt durch eine Mittelung über alle drei Raumrichtungen vereinfacht werden in:

$$2M = \left\langle \left(\vec{K} \cdot \vec{u} \right)^2 \right\rangle \quad (1.74)$$

$$= |\vec{K}|^2 \left\langle \left(u^2 \cos^2 \alpha \right)^2 \right\rangle \quad (1.75)$$

$$= \frac{1}{3} |\vec{K}|^2 \left\langle \vec{u}^2 \right\rangle \quad (1.76)$$

Bei Betrachtung eines harmonischen Oszillators mit der Energie

$$E = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle u^2 \rangle, \quad (1.77)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante, m die Atommasse und $\omega = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar}$ die Oszillatordfrequenz und Θ_D die Oberflächen-Debye-Temperatur ist, lässt sich die Auslenkung

schreiben als:

$$\langle u^2 \rangle \approx \frac{9\hbar^2}{m_A k_B \Theta_D^2} T \quad (1.78)$$

Daraus folgt die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen:

$$I(T) = I_0 e^{-\frac{9\hbar^2 |\vec{K}|^2}{m_A k_B \Theta_D^2} T} \quad (1.79)$$

$$= I_0 e^{-\gamma T}, \quad (1.80)$$

wobei I_0 die Beugungsintensität bei Beugung am starren Gitter und γ eine Hilfsvariable ist. Durch die Beobachtung der Beugungsintensität in Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich die materialspezifische Debye-Temperatur bestimmen. Dafür wird aber $|\vec{K}|^2$ benötigt. Dies lässt sich wegen der Energieerhaltung der elastischen Streuung für den (00)-Reflex wie folgt berechnen:

$$|\vec{K}|^2 = |\vec{k}_{\text{einfallend}} - \vec{k}_{\text{ausfallend}}|^2 \quad (1.81)$$

$$= k_0 \left| \begin{pmatrix} \cos \vartheta & -\cos \vartheta \\ -\sin \vartheta & -\sin \vartheta \end{pmatrix} \right| \quad (1.82)$$

$$= \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta, \quad (1.83)$$

wobei ϑ der Einfallswinkel ist. Bei höheren Reflexordnungen muss der Impulsübertrag allgemeiner betrachtet werden.

2 Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

Die Beschaffenheit der Oberfläche kann durch verschiedene Methoden zum Beispiel STM [39], AFM [40], LEED [41] und oberflächensensitiver Röntgenbeugung (SXR) [42, 43] analysiert werden. In dieser Arbeit wurde ein hochauflösendes LEED (SPA-LEED) [44] zur Untersuchung der Kristallstruktur bzw. der Rauigkeit der Filme genutzt.

Im ersten Abschnitt wird zuerst die Vakuum-Apparatur vorgestellt und das Prinzip des SPA-LEED-Systems im Detail erklärt. Der darauffolgende Abschnitt beschäftigt sich mit dem Aufbau unserer Quellen: dazu zählen das Gaseinlasssystem und die Verdampfer. Zum Schluss wird die Technik der Probenheizung und der Temperaturmessung beschrieben.

2.1 Die Vakuumapparatur

Zur Gewährleistung der chemischen Reinheit der Oberfläche während der Messung wurde das Experiment in einer Ultrahochvakuum-Kammer durchgeführt. An der Kammer befinden sich ein hochauflösendes LEED (SPA-LEED) als Hauptuntersuchungsmethode, ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) zur Analyse des Restgases, ein Ionisationsmanometer zur Druckmessung, eine Sputterkanone zur Reinigung der Oberfläche, sowie Verdampfer und ein Gaseinlasssystem. Ein Querschnitt durch die Messebene der UHV-Kammer ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Um den inneren Raum der Kammer vor äußeren Magnetfeldern zu schützen, ist die Kammer von innen mit einem hochpermeablen Blech ausgekleidet.

Die Kammer wird bei 180°C über 72 Stunden ausgeheizt. Währenddessen wird drei Mal für jeweils eine Minute Titan mit der Titansublimationspumpe verdampft. Nachfolgend werden die Verdampfer und die Filamente bei Raumtemperatur (RT) ausgegast. Diese Prozedur resultiert in einem Basisdruck von $p=2 \times 10^{-10}$ mbar, was einem Ultrahochvakuum entspricht.

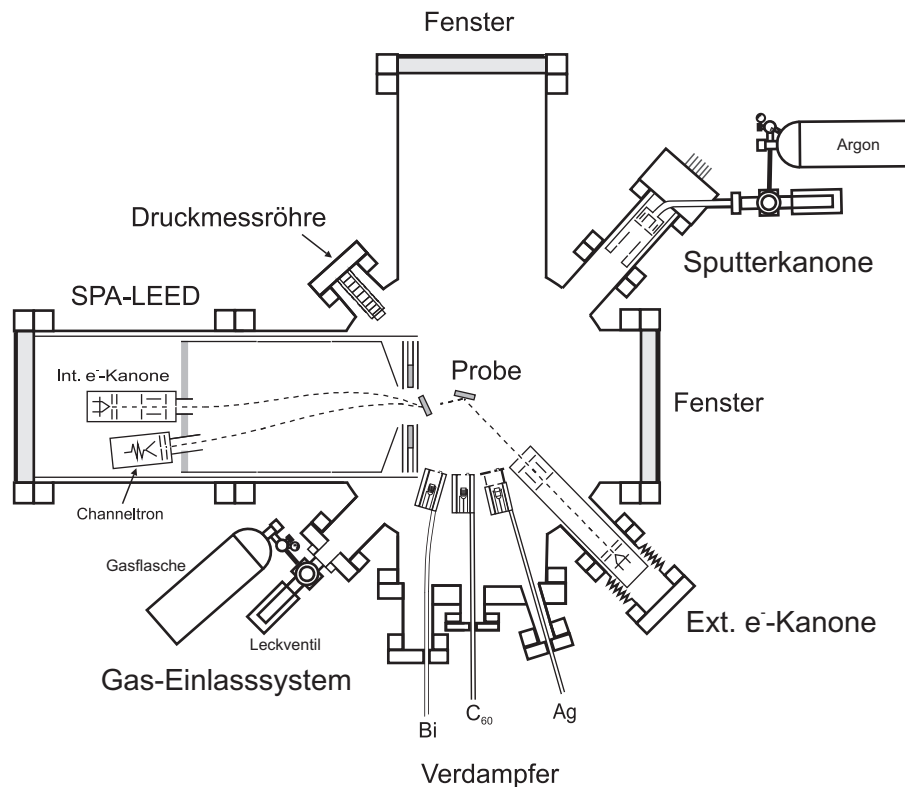


Abbildung 2.1: Querschnitt der UHV-Kammer

2.2 Das SPA-LEED-System

Das SPA-LEED (Spot Profile Analysis - Low Energie Electron Diffraction) ist eine Weiterentwicklung eines gewöhnlichen optischen LEEDs [44]. Es bietet die Möglichkeit von schneller qualitativer Analyse auf einem Leuchtschirm und einer quantitativen Profilanalyse im Scanbetrieb. Das SPA-LEED zeichnet sich gegenüber dem normalen LEED durch eine erheblich höhere Auflösung und eine größere Transferweite (Abschnitt 2.2.2) aus. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt ist, ist das SPA-LEED aus einer Elektronenkanone, Oktopolplatten, einem Channeltron und der Kristalllinse aufgebaut. Die Elektronenkanone dient zur Erzeugung von freien Elektronen mit Energien im Bereich von $5 \cdots 500$ eV. Die Intensität und der Fokus des Elektronenstrahls können durch den Filamentstrom, Extraktor- und Anodenspannungen und die elektrostatischen Linsen eingestellt werden. Die Detektion der Elektronen erfolgt durch ein Channeltron. Dieses ermöglicht Einzeldetektion jedes Elektrons und verfügt über einen großen dynamischen Bereich mit Zählraten bis zu 10^6 counts/s. Zwischen der Elektronenkanone und der Probe befinden sich die Oktopolplatten, deren weitgehend homogenes elek-

trisches Feld zur Veränderung des Einfallswinkels des Elektronenstrahls auf der Probe dient. Die Anordnung besteht aus zwei Sets von jeweils 8 Oktopolplatten, die wiederum durch 8 geerdete Platten voneinander getrennt sind.

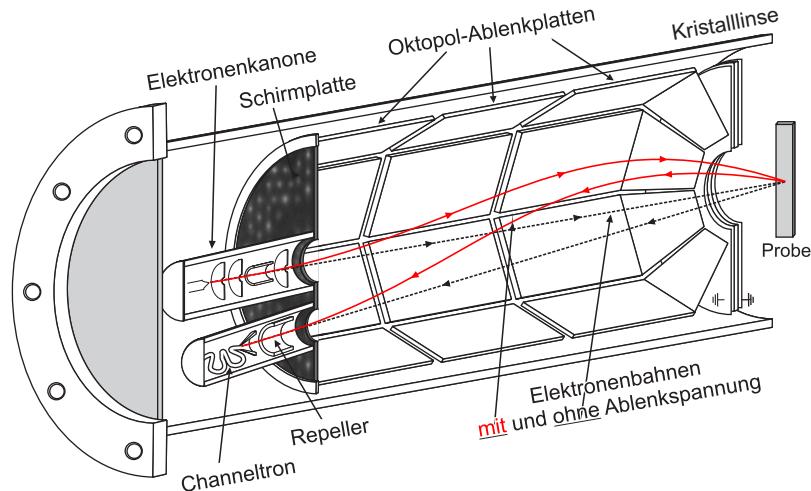


Abbildung 2.2: Schnitt durch das SPA-LEED mit den Elektronentrajektorien mit und ohne Ablenkspannung

2.2.1 Die “interne” Geometrie

Mit der “internen” Geometrie ist die Verwendung der internen Kanone zur Erzeugung des Elektronenstrahls gemeint. Die Elektronen bewegen sich in Richtung der Probe wie bei einem konventionellen LEED und treffen nahezu senkrecht auf die Probenoberfläche. Durch den Aufbau vom SPA-LEED werden nur die gebeugten Elektronen durch das Channeltron detektiert, deren Wellenvektor $\vec{k}_{\text{Einfallend}}$ einen Winkel von 7° mit dem Wellenvektor der einfallenden Elektronen $\vec{k}_{\text{Ausfallend}}$ einschließt. Die Kristalllinse sorgt dafür, dass der Elektronenstrahl als paralleler Strahl auf die Probe einfällt. Diese Einstellung der Kristalllinse führt ebenso zur Fokussierung des Strahles auf die Blende des Channeltrons.

Durch die angelegte Spannung an den Oktopolplatten wird der Elektronenstrahl abgelenkt und damit auch der Einfalls- bzw. Ausfallswinkel des Wellenvektors verändert. Das Spannungsverhältnis der Ablenkplatten ist so gewählt, dass sich der Auftreffpunkt des Elektronenstrahls auf der Probe bei einer idealen Probenposition kaum ändert. Da der Winkel zwischen $\vec{k}_{\text{Einfallend}}$ und $\vec{k}_{\text{Ausfallend}}$ konstant bei 7° bleibt, entspricht dies der Drehung des Kristalls bei festem Winkel und führt zur modifizierten Ewald-Kugel mit dem Radius $2k_{\text{Einfallend}}$, wie es in Abbildung 2.3 gezeigt ist. Eine Ewald-Kugel mit

dem doppelten Durchmesser bedeutet bei unveränderter Elektronenenergie geringere Variationen von k_{\perp} und daher geringere Verzerrungen in den Beugungsbildern. Dabei kann schon mit geringen Elektronenenergien ein größerer Bereich des reziproken Raumes abgebildet werden. Die Ansteuerung der Ablenkspannungen und die Konstruktion der Bilder erfolgen dabei über ein Computerprogramm.

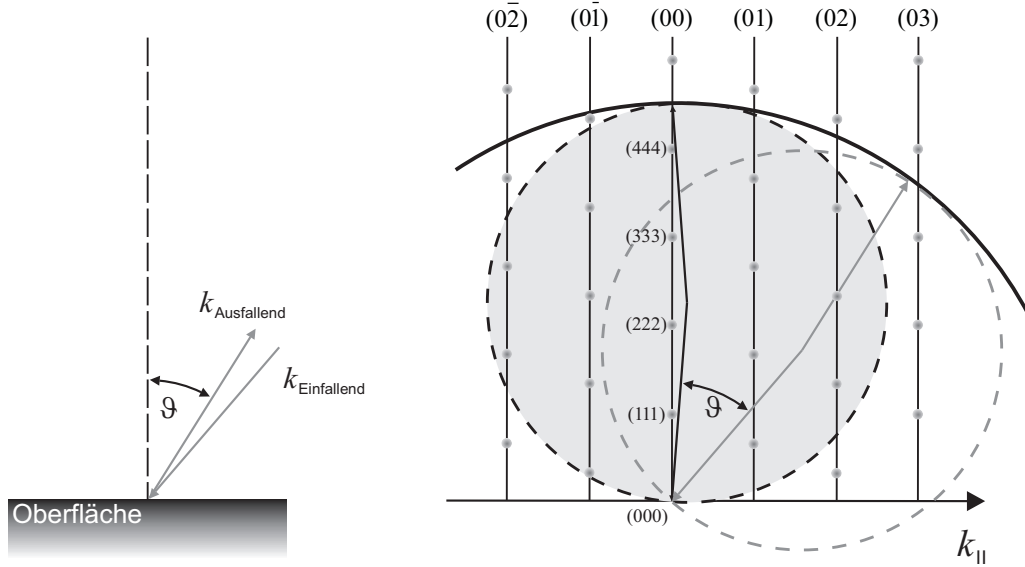


Abbildung 2.3: Die Beugungsgeometrie im reziproken Raum bei Verwendung der internen Kanone. Während der Aufnahme der Beugungsbilder wird der Winkel des einfallenden bzw. ausfallenden Strahls variiert, gleichzeitig bleibt der Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem k -Vektor erhalten. Daraus ergibt sich eine modifizierte Ewald-Kugel mit dem doppelten Durchmesser.

Sind die Probenoberfläche und die Linse zueinander parallel, dann lässt sich der Winkel ϑ , unter dem der Elektronenstrahl auf die Probe einfällt, approximieren durch:

$$\sin \vartheta = a \left(\frac{U}{E} \right) + c \left(\frac{U}{E} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{U}{E} \right)^3 \right), \quad (2.1)$$

wobei U die Ablenkspannung, und E die kinetische Energie der Elektronen ist [45]. Aus der modifizierten Ewald-Kugel (Abbildung 2.3) kann man folgendes ablesen:

$$k_{||} = 2k_{Einfallend} \sin \vartheta \quad (2.2)$$

mit $E = \frac{\hbar^2 k_{Einfallend}^2}{2m_e}$. Wird in der Gleichung 2.1 die zweite und höhere Ordnung vernachlässigt, so ergibt sich

$$k_{||} = \text{Sens} \frac{U}{\sqrt{E}}. \quad (2.3)$$

Der Parameter *Sens* ist im SPA-LEED-Messprogramm unter dem Namen “sensitivity” bekannt. Bei einer festen Energie ist $k_{||}$ proportional zur Ablenkspannung. Die Näherung des Sinus durch den Term der ersten Ordnung trifft aber nur für kleine Werte von ϑ zu. Deshalb sind im Randbereich in den großen 2D-Scans (große Ablenkwinkel) Verzerrungen sichtbar (Abbildung 2.4). Das größte Interesse beschränkt sich auf den Bereich von -100 % bis +100 % BZ, in dem die Verzerrung sehr klein ist und fast vernachlässigt werden kann.

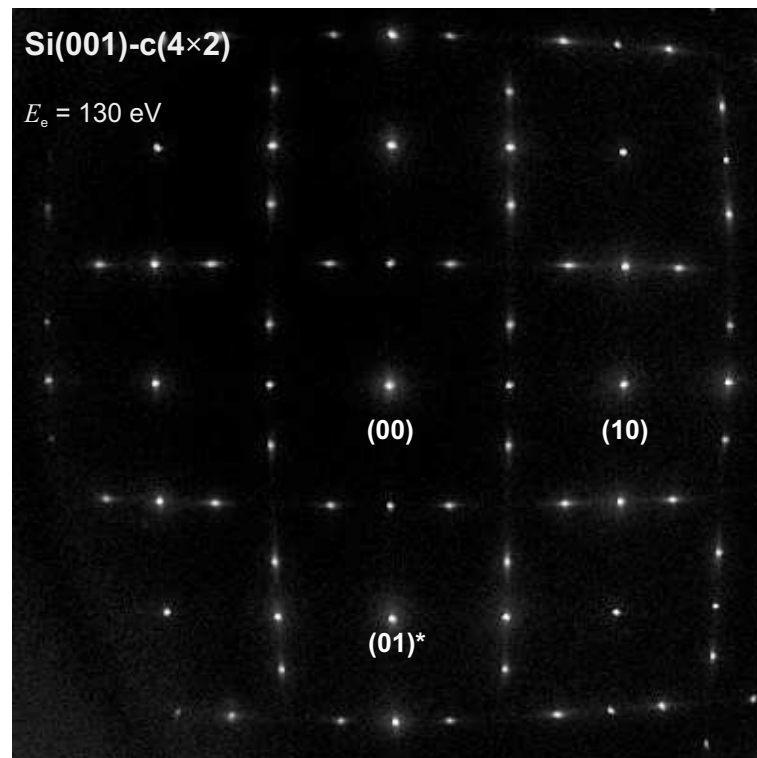


Abbildung 2.4: LEED-Bild einer Si(001)-Oberfläche bei 150 K. Das Bild wurde nach dem Flashen (Heizen der Probe für 5 s bei 1200°C) bei 150 K aufgenommen. An den äußeren Bildrändern ist das LEED-Bild leicht verzerrt.

2.2.2 Die “externe” Geometrie

Für die Untersuchung der Probe während des Verdampfens wurde eine externe Kanone unter einem Winkel von 120° zum Detektor eingebaut (siehe Abbildung 2.1). Damit bleibt ausreichend Platz senkrecht zur Probenoberfläche für die Verdampfer. Die externe Geometrie ist die der RHEED-Geometrie ähnlich (RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction), die Elektronenenergien sind aber wesentlich niedriger und der Einfallswinkel ist mit 60° deutlich steiler.

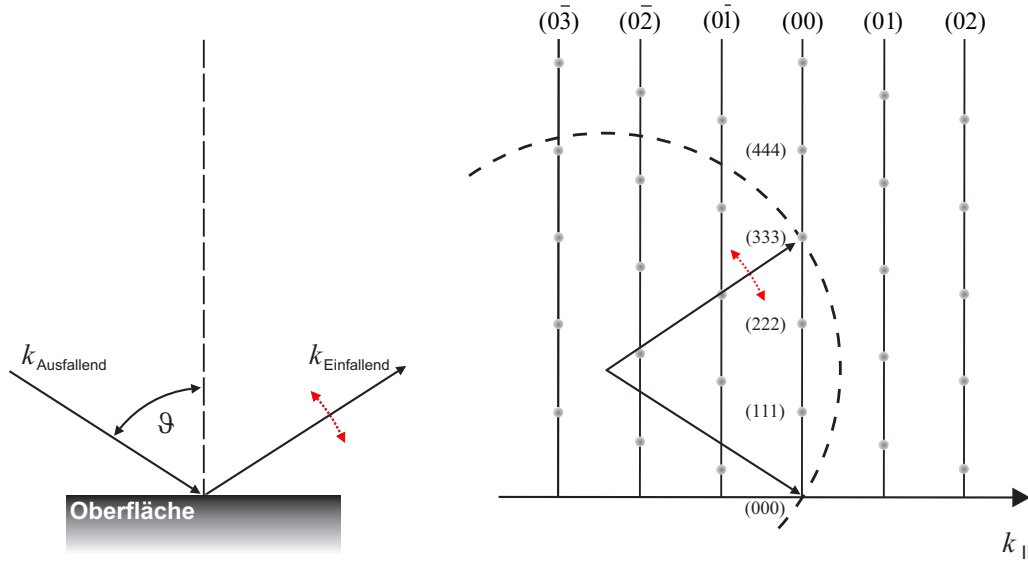


Abbildung 2.5: Beugungsgeometrie im Reziproken Raum beim Verwenden der externen Kanone. Die Geometrie ist ähnlich wie RHEED mit einem größeren Einfallswinkel und geeignet zu Messungen während des Verdampfens. Der Einfallswinkel des Elektronenstrahls ist fest. Das LEED-Bild spiegelt die Oberfläche der Ewald-Kugel wider.

Im Vergleich zu der internen Geometrie tritt der Elektronenstrahl erst nach der Beugung durch die Kristalllinse und die Oktopolplatten. Deshalb ist die Fokussierung des Elektronenstrahles nur noch mit der Kanonenlinse möglich. Außerdem lässt sich durch die Oktopolspannungen wegen des konstanten Einfallswinkels nur der Ausfallswinkel variieren, unter dem die Elektronen detektiert werden. Um dieselbe Streuphase S zu erhalten wie bei senkrechtem Einfall, wird eine höhere Energie benötigt, denn:

$$E_{ext}(S) = \frac{E_{int}(S)}{(\cos \vartheta)^2} \quad (2.4)$$

Die mit der externen Kanone erzeugten Beugungsbilder zeigen starke Asymmetrien. Statt auf geraden Linien liegen die Reflexe auf Kreisbögen (Abbildung 2.6). Wie aus der Konstruktion der Ewaldkugel in der externen Geometrie zu erkennen ist (Abbildung 2.5), wird beim Aufnehmen des Beugungsbildes nicht nur $k_{||}$, sondern auch k_{\perp} stark verändert. Deshalb kann der dynamische Formfaktor nicht als konstant wie bei der internen Geometrie angenommen werden, womit die Gültigkeit der Kinematischen Beugungstheorie (Abschnitt 1.1.3) nicht mehr gegeben ist.

Ein zusätzlicher Vorteil der “externen” Geometrie neben der *in-situ*-Messung ist die höhere Auflösung in der Strahlebene, denn der Abstand zweier Reflexe ist im Vergleich zur internen Geometrie größer, während die Halbwertsbreiten gleich bleiben. Senkrecht

zur Strahlebene bleibt die Auflösung aber unverändert, da

$$\frac{\Delta k_x}{k_{01}} = \frac{1}{\cos \vartheta} \frac{\Delta k_y}{k_{01}}, \quad (2.5)$$

wobei k_{01} der Abstand zwischen dem (00)- und dem (01)-Reflex ist [46].

Mit der LEED-Methode erhält man nur Informationen über die Ordnung der Oberflächenatome innerhalb der so genannten Transferweite (T : typische Größe 200 nm). Die Transferweite kann als der Bereich aufgefasst werden, in dem die Elektronen kohärent interferieren und wird wie folgt abgeschätzt [47]:

$$T = \frac{k_{01}}{\Delta k} a_0 = \frac{2\pi}{\Delta k} \quad (2.6)$$

mit a_0 : Gitterkonstante, Δk : die Halbwertsbreite des (00)-Reflexes bei der In-Phase-Bedingung und k_{01} ist der Abstand zweier Beugungsreflexe. Eine größere Transferweite bedeutet deshalb schärfere Reflexe bei quadratisch erhöhter integraler Intensität und führt daher zu einer gesteigerten Auflösung, was sich positiv auf die Statistik der Aussagen über die Beschaffenheit der Oberfläche auswirkt.

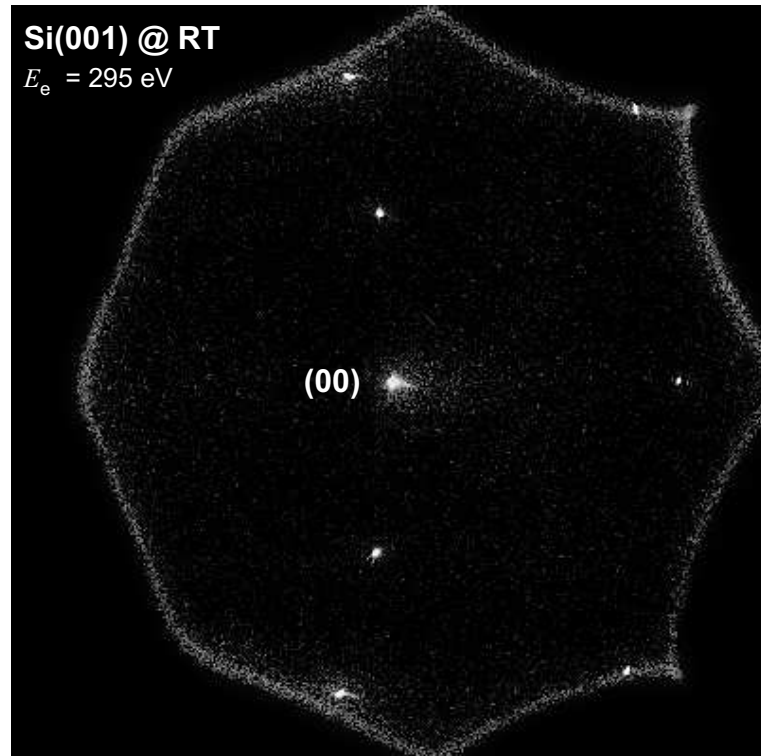


Abbildung 2.6: LEED-Bild von Si(001) bei RT. Das Bild wurde nach dem Flashen mit der externen Kanone aufgenommen. Das Beugungsbild weist eine starke Asymmetrie auf.

2.3 Quellen

2.3.1 Gas-Einlasssystem

Zur Herstellung von Graphen wurde Ethen (auch Ethylen) verwendet. Die Durchführung von Ethen in die Kammer erfolgt mittels eines an der Kammer angeflanschten Leckventil. Das Leckventil ist mit der Ethen-Flasche über ein Metallrohr durch ein Druckdosen-Topventil verbunden (Abbildung 2.1). Der durch Ethen entstehende Partialdruck wird mit der Druckmessröhre bestimmt. Um die Reinheit des Gases zu gewährleisten, wurde das Gas-Einlasssystem mit geöffnetem Leckventil mit der UHV-Kammer ausgeheizt. Das verwendete Leckventil ist in geschlossener Stellung bis 250°C ausheizbar und bei geöffneter Stellung bis 450°C.

2.3.2 Thermischer Verdampfer

Zum Verdampfen von Bi bzw. C_{60} wurde ein thermischer Verdampfer verwendet. Der Verdampfer wurde nach Institutsbauweise [48] gebaut und besteht aus einem Keramiktiegel, einem wassergekühltem Kupferblock, einem Shutter und einem Schwingquarz, wie in Abbildung 2.7 dargestellt ist. Das zu verdampfende Material befindet sich im Tiegel, der mit einem Wolframfilament (Durchmesser = 0.15 mm) umwickelt ist. Durch direkten Stromdurchgang wird das Filament geheizt und damit auch der Tiegel. Da die Schmelz- bzw. Sublimationstemperatur (T_A) der verwendeten Materialien ($T_A(\text{Bi}) \simeq 544^\circ\text{C}$, $T_A(C_{60}) \simeq 400^\circ\text{C}$) gering ist, ist die gewünschte Temperatur mit einem Filamentstrom unterhalb von 3 A erreichbar¹. Damit die abgestrahlte Wärme nicht die Vakuumkammer aufheizt, ist der Tiegel von dem Kupferblock umschlossen. Die Wärmeabfuhr erfolgt durch Kühlwasser, welches durch eine Kapillare im Kupferblock fließt. Eine Schwingquarzzaage dient zur Beobachtung der Aufdampftrate. Es handelt sich um einen 10MHz-Schwingquarz, dessen Frequenz sich proportional zur aufgedampften Masse ändert. Die Aufdampftrate wird durch den Filamentstrom eingestellt, da die Temperatur des Tiegels vom Strom abhängt. Mit dem Shutter ist bei laufendem Verdampfer effektiv ein An- und Abschalten des Molekularstrahls möglich.

Durch die Beobachtung der RHEED-Oszillation beim Aufdampfen von Bi auf Si(001) bei 150 K bzw. Bi aus Bi(111)-Film bei 80 K wurde der Bismut-Verdampfer und ebenso die Schichtdicke der Bi-Filme kalibriert [49, 50]. Die RHEED-Oszillationsmessung ist mit der externen Geometrie möglich. RHEED-Oszillation entsteht durch die Rauigkeit der Oberfläche. Ist die Bedeckung eine halbe Lage, dann erreicht die Rauigkeit ihr

¹Ein Strom oberhalb von 3 A führt zum Schmelzen des Drahtes, das heißt, die Lebensdauer des Filaments ist sehr kurz und das Filament selbst (Wolfram) wird verdampft.

Maximum und die Intensität ihr Minimum bei der Gegen-Phase. Bei einer Bedeckung von einer geschlossener Lage ist die Oberfläche glatt und die Intensität ist maximal. Die Kalibrierung der C_{60} -Verdampfer erfolgt auch durch die RHEED-Oszillation, die in dieser Arbeit studiert wurde.

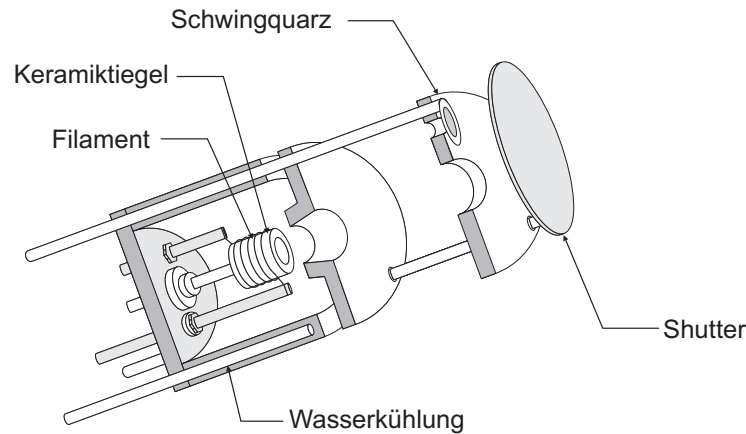


Abbildung 2.7: Schnitt durch den im Institut entwickelten thermischen Verdampfer. Wegen des Durchflusses von elektrischem Strom durch den Filament wird der Tiegel heiß und damit verdampft das Material im Tiegel. Für die Kalibrierung der Schichtdicke ist ein Schwingquarz zuständig.

2.4 Probenheizung und Temperaturmessung

Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden mit zwei verschiedenen Substraten (Ir und Si) durchgeführt, die auch auf unterschiedlichen Manipulatoren bzw. Probenhaltern eingebaut waren. Deshalb hing die Probenheizung und Temperaturmessung von dem verwendeten Manipulator bzw. Probenhalter ab. Die beiden Typen werden nun im Einzelnen dargestellt.

2.4.1 Ir-Substrat

Um Temperaturen bis zu 1600 K zu erreichen, wird die Probe durch Elektronenstoßheizung geheizt. Direkt hinter der Probe ist ein Wolframfilament eingebaut. Das Filament wird durch direkten Stromdurchgang so heiß, dass freie Elektronen erzeugt werden. Da eine Spannung von 800 V zwischen dem Filament und der Probe angelegt ist, werden die freien Elektronen in Richtung der Probe beschleunigt. Durch Stöße mit der Probe verlieren die Elektronen ihre Energie und heizen die Probe mit 800 eV pro Elektron.

Durch der Filamentstrom lässt sich den Emissionsstrom bzw. die Proben temperatur einstellen, da die Zahl der freien Elektronen von diesem abhängt. Das Filament ist mit einem Teller und einer Kappe abgeschildert, wie es in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Die Abschirmung soll eine Beeinflussung der Probenoberfläche und des Elektronenstrahls durch das elektrische Feld des Filaments ausschließen. Wenn die Beschleunigungsspannung abgeschaltet wird, kann die vom Filament abgegebene Wärme auch als klassische Probenheizung verwendet werden.

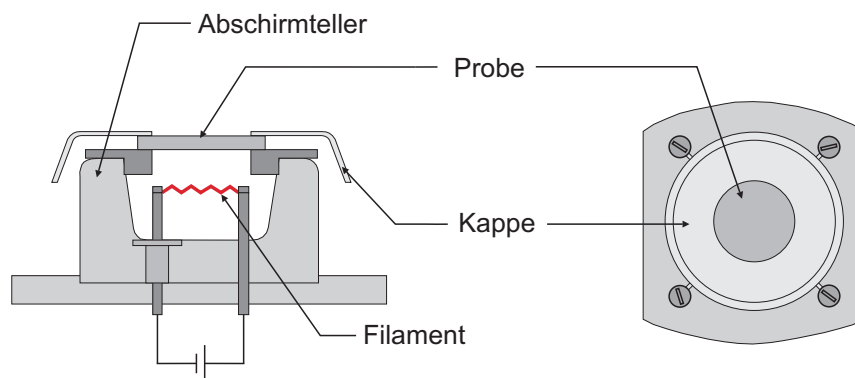


Abbildung 2.8: Links: Schnitt durch den für die Experimente mit Ir verwendeten Probenhalter mit Elektronenstoßheizung. Rechts: Ansicht von oben.

Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers von der Firma IMPAC Typ IP10 gemessen, welches außerhalb der Vakuum-Apperatur steht. Durch das UHV-Schauglas lässt sich eine direkte Sichtlinie von der Probe zum Pyrometer herstellen. Die Temperaturmessung wurde sowohl in unserer UHV-Kammer (MBE-Kammer) als auch in einer anderen UHV-Kammer (PEEM-Kammer) mit derselben Probe und demselben Manipulator durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur in Abhängigkeit des Emissionsstroms gemessen. Der Emissionsstrom wurde durch den Filamentstrom variiert. Die Messung ist in Abbildung 2.9 zu sehen und zeigt, dass die Probe mit steigendem Emissionsstrom heißer wird. Wird die Messung in der MBE-Kammer mit der Messung in der PEEM-Kammer verglichen, ist kaum ein Unterschied zu sehen. In der PEEM-Kammer wurde die gleiche Messung mit einem anderen Pyrometer durchgeführt, das von der AG Thomas Michely in den Veröffentlichungen [23, 51] verwendet wurde, um die Übereinstimmung der Temperaturen zu überprüfen (Abbildung 2.9). Die Abweichung tritt auf, weil das Pyrometer vom Typ IP10 in einem Wellenlängenbereich misst, in dem die Absorption des UHV-Schauglases berücksichtigt werden muss. Deshalb dient das Pyrometer der AG Thomas Michely in diesem Fall zur Kalibrierung der Temperaturen, die mit dem Typ IP10 gemessen wurden.

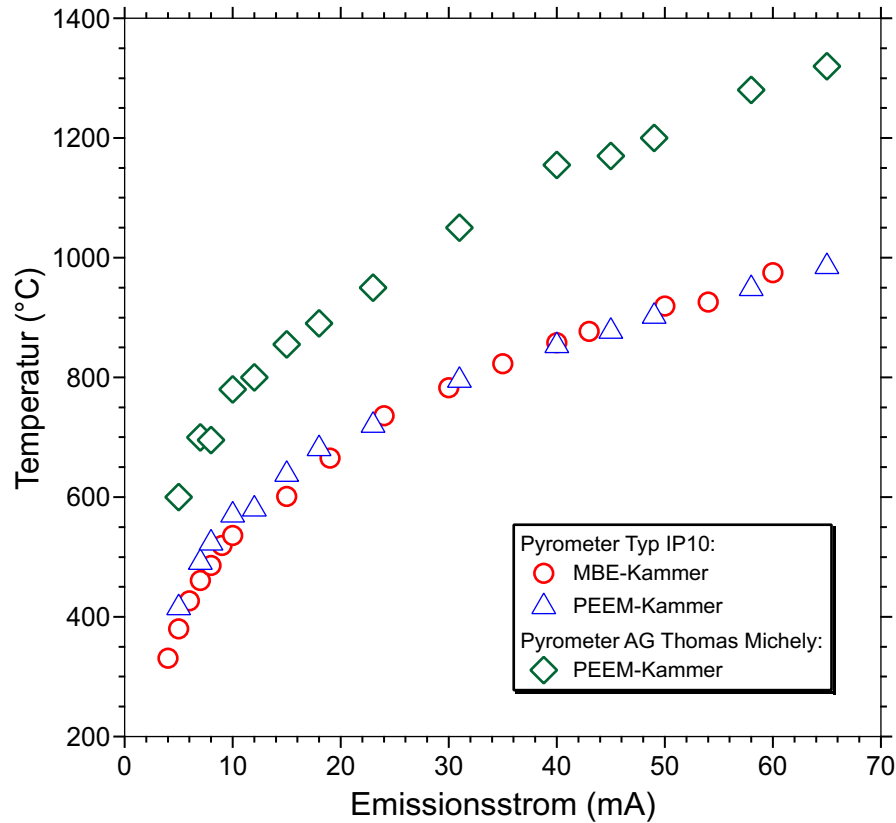


Abbildung 2.9: Proben temperatur in Abhängigkeit von dem Emissionsstrom. Die Temperatur wurde sowohl in zwei Kammern, als auch mit zwei Pyrometern gemessen. Das Pyrometer der AG Thomas Michely dient zur Kalibrierung der Temperatur.

2.4.2 Si-Substrat

Die Si-Probe (Länge = 35 mm, Breite = 4 mm, Dicke = 500 μm) ist mit zwei Klemmen aus Molybdän (Mo) auf einem Kupferblock befestigt. Eine Klemme ist mit dem Probenhalter geerdet und die andere ist durch eine Saphirplatte und Keramikröhren von dem Kupferblock elektrisch isoliert, wie es in der Abbildung 2.10 dargestellt ist. Mit diesem Aufbau ist es möglich, dass Strom durch die Probe fließt. Durch ihren elektrischen Widerstand wird die Probe bei Stromfluss heiß. Mit diesem Verfahren kann eine bestimmte Temperatur gezielt und innerhalb weniger Sekunden erreicht werden. Daher wurde die Probe beim sogenannten Flashen durch einen direkten Stromdurchgang geheizt. Die Probe ist nur an einer Klemme fest mit dem Probenhalter verschraubt. Die andere Klemme ist hingegen nur über eine Kupferlitze mit dem Probenhalter verbunden. Durch deren Flexibilität steht die Probe (auch bei thermischer Ausdehnung) nicht unter mechanischer Spannung. Wie im Falle der Ir-Probe wurde die Temperatur mit einem Pyrometer gemessen.

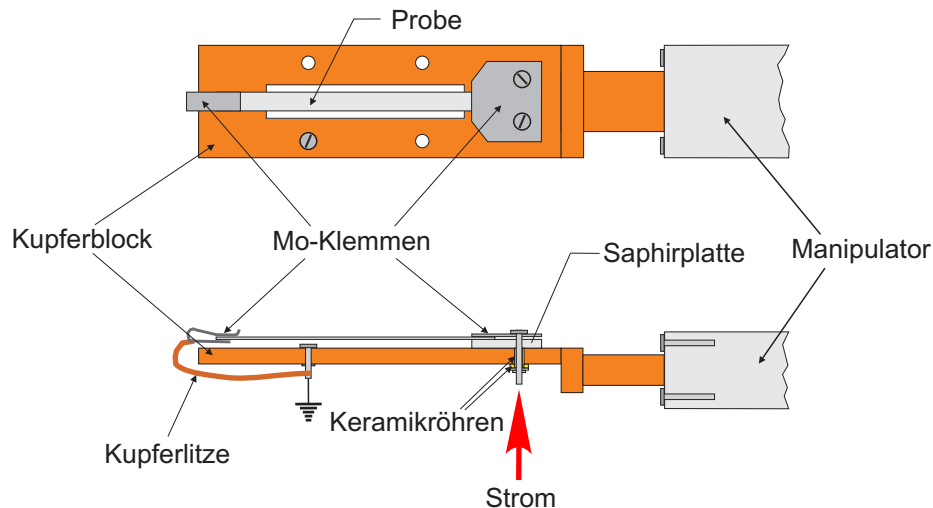


Abbildung 2.10: Oben: Der für die Experimente mit Si verwendete Probenhalter. Die Probe kann sowohl mit direktem Stromdurchgang als auch mit der im Manipulator eingebauten Heizung geheizt werden. Unten: Schnitt durch die Seitenansicht des Probenhalters.

Zur Durchführung von temperaturabhängigen Messungen ist der Manipulator mit einem Kryostat ausgerüstet. Durch den Kryostat wird flüssiger Stickstoff bis zum Kühkopf hineingeführt. Durch den thermischen Kontakt mit dem Kühkopf wird sowohl der Probenhalter als auch über die Saphirplatte die Probe in wenigen Minuten bis 80 K abgekühlt. Um die Probe auf höhere Temperaturen einzustellen wird durch ein Filament gegengeheizt, das um den Kühkopf gewickelt ist. Die Messung der Temperatur erfolgt über eine Si-Diode auf 0,1 K genau, die Temperaturregelung wird von einer Elektronik (Modell 331) der Firma Lakeshore übernommen. Die Probe kann bis auf 500 K geheizt werden. Temperaturen oberhalb von 500 K sind, wegen der Lötung in der Elektronik der Si-Diode, nicht zulässig. Zur Überprüfung der Temperatur ist ein Thermoelement vom Typ K in der Nähe der Probe auf dem Kupferblock eingebaut.

3 Kapitel 3

Charakterisierung des Wachstums von Graphen auf Iridium mit SPA-LEED

Graphen wurde auf verschiedenen Substraten hergestellt und mit verschiedenen Methoden studiert. SPA-LEED ist für eine solche Untersuchung, wegen des großen erfassbaren Bereichs und der schnell erhaltbaren Informationen über die Morphologie, geeignet. Daher wurde in diesem Kapitel diese Technik genutzt und damit wurde das Wachstum von Graphen auf Iridium charakterisiert.

3.1 Die Ir(111)-Ausgangsfläche

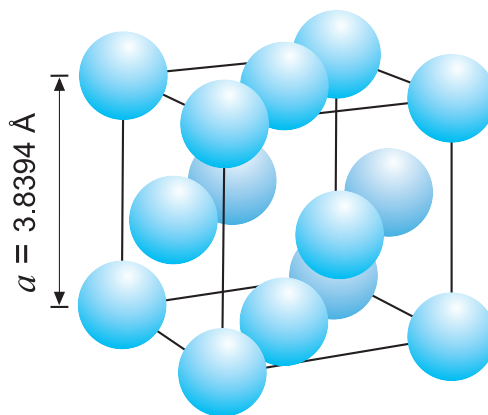


Abbildung 3.1: 3D-Darstellung der Kristallstruktur von Iridium

Wie Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Osmium gehört Iridium (Ir) zu den Platingruppen-Metallen. Aufgrund seines hohen Schmelzpunktes, der hohen elektrischen Leitfähigkeit, der chemischen Stabilität und der hohen mechanischen Festigkeit ist Iridium ein vielversprechender Kandidat für zahlreiche Anwendungen. Iridium kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Gitter (fcc) mit einer Gitterkonstante von

3,839 Å [52] wie in Abbildung 3.1 zu sehen. Wird das Kristall senkrecht der [111]-Richtung geschnitten, so ergibt sich die (111)-Oberfläche (Abbildung 3.3).

3.1.1 Untersuchung der Ir(111)-Oberfläche mit SPA-LEED

Zur Reinigung der Ir(111)-Oberfläche wurde die Methode “Sputtern” verwendet. Dabei wird die Oberfläche mit Ionen beschossen, sodass die obersten Lagen abgetragen werden. Damit lässt sich die Oberfläche von den Adsorbaten bzw. Kontamination befreien. Als Ionenquelle wird Edelgas verwendet (in unserem Experiment Argon (Ar^+)), da es mit dem gesputterten Material nicht reagiert. Das Sputtern führt zur Zerstörung der Oberfläche, deshalb ist ein anschließendes Ausheilen der Probe durch Erhitzen auf Temperaturen von über 1000 K nötig.

Nach dem Sputtern bei RT (Dauer des Sputterns: 2 Stunden) wurde ein Beugungsbild von der Ir(111)-Oberfläche bei einer Elektronenenergie von $E_e = 200 \text{ eV}$ in der Nähe der In-Phase-Bedingung $S = 5,07$ aufgenommen, welches in der Abbildung 3.2(a) dargestellt ist. Dieses Bild zeigt 6 Reflexe um den (00)-Spot, die auf einem Kreis mit Abständen von 60° liegen, was die hexagonale Struktur der Ir(111)-Oberfläche widerspiegelt. Der Abstand zwischen dem (00)- und den Hauptreflexen erster Ordnung entspricht dem Reihenabstand der Ir(111)-Oberfläche, $d_{\text{Ir}(111)} = a_{\text{Ir}(111)} \sin(60^\circ)$. Zusätzlich ist diffuse Intensität um die Reflexe zu sehen. Der diffuse Anteil ist bei den Hauptreflexen erster Ordnung intensiver als im (00)-Spot. Im Vergleich zu dem Beugungsbild (Abbildung 3.2(b)), welches bei einer anderen Energie, $E_e = 136 \text{ eV}$ bzw. einer anderen Phase aufgenommen wurde, ist es deutlich zu erkennen, dass der diffuse Anteil vom (00)-Reflex gestiegen bzw. von den Hauptreflexen erster Ordnung gesunken ist. Die Abhängigkeit der Intensität des diffusen Anteils von der Reflex-Ordnung und der Energie bzw. der Phase deutet auf eine raue Oberfläche hin, die durch das Sputtern entsteht. Zum Ausheilen der Oberfläche wurde die Probe für 5 s bis ca 1500 K aufgeheizt. Das anschließend aufgenommene Beugungsbild (Abbildung 3.2(c)) zeigt scharfe Reflexe ohne den diffusen Anteil bei allen Ordnungen. Dies weist darauf hin, dass die Oberfläche durch das Ausheilen glatt geworden ist.

Wird die Intensität der Reflexe in dem LEED-Bild von der glatten Ir(111)-Oberfläche betrachtet (Abbildung 3.2), dann zeigt die Oberfläche eine 3- statt 6-zählige Symmetrie, wie es bei einer hexagonalen Oberflächenstruktur zu erwarten wäre. Dies liegt daran, dass nicht nur die oberste Lage bei der Entstehung der Beugungsbilder beteiligt ist, sondern alle Lagen, bis zu denen die Elektronen eindringen. Die Stapelung der atomaren Schichten in einem fcc-Kristall in der (111)-Richtung wird als ABCABC... vorgegeben, wie es in Abbildung 3.3(a) dargestellt ist. Dies ist aber nicht die einzige

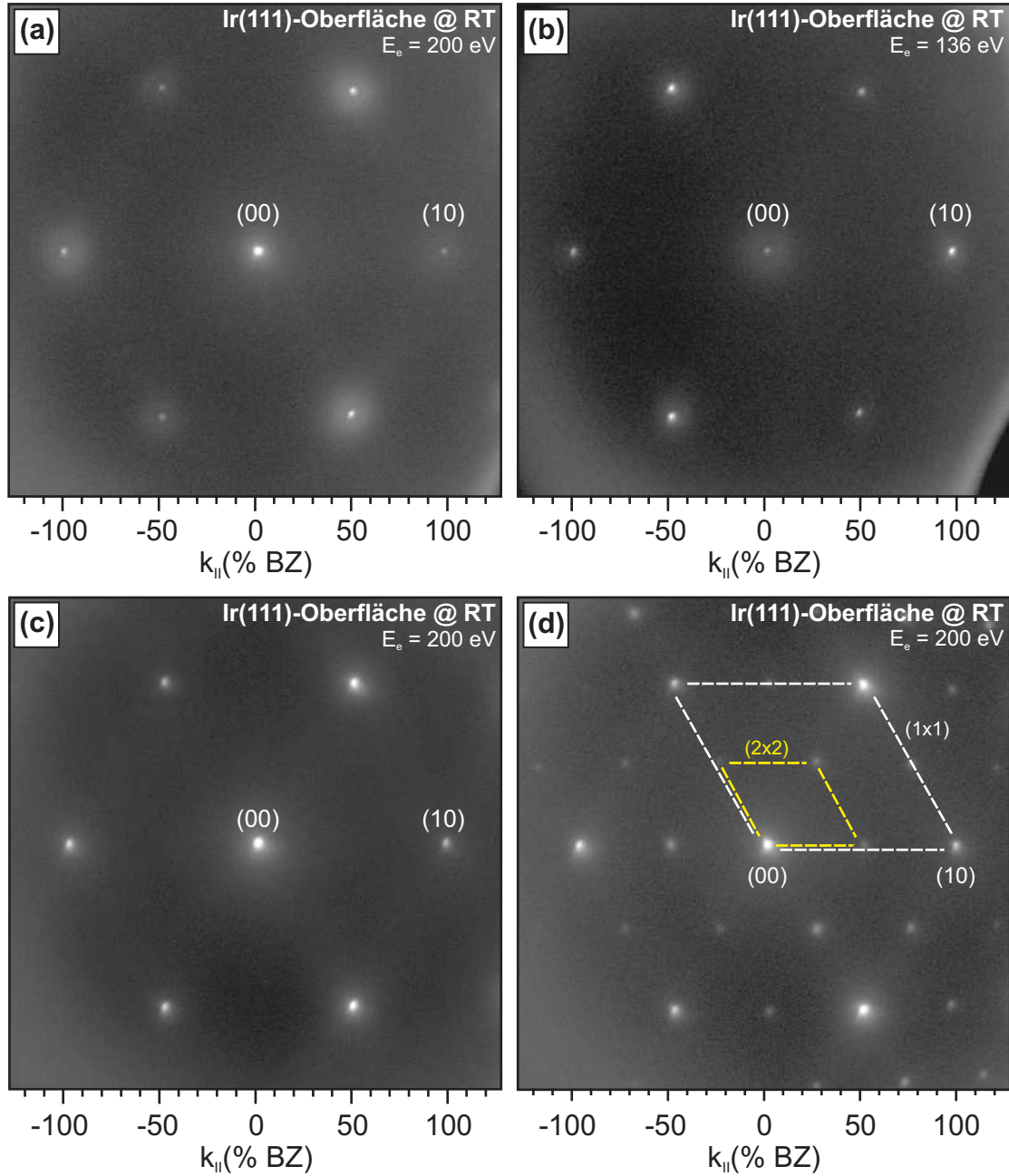


Abbildung 3.2: LEED-Bilder von der Ir(111)-Oberfläche, (a) nach dem Sputtern bei RT in der Nähe der In-Phase, (b) bei der Phase $S=4,2$ und (c) nach dem Ausheilen bei 1500 K. (d) LEED-Bild der Ir(111)-(2 × 2)O-Oberfläche. Das Bild entstand ca. 20 Stunden nach dem Sputtern und Ausheilen. Alle LEED-Bilder wurden bei RT aufgenommen und zeigen dreizählige Symmetrie. 100 % BZ entspricht $2\pi/a_{\text{Ir}}$. Alle LEED-Bilder sind in einer logarithmischen Grauskala.

Möglichkeit, sondern es kommt auch die Stapelfolge ACBACB... vor. Es kann immer angenommen werden, dass die Atome der obersten Schicht an den A-Positionen sind. Dann können die Atome der darunterliegenden Schicht entweder nur in den B- oder nur in den C-Positionen sein. Die Dritte Schicht ergibt sich von selbst. Im Fall der AB-Stapelfolge entsteht ein LEED-Bild wie in Abbildung 3.3(b), wobei die Reflexe der ersten Ordnung mit Abständen von 120° die gleiche Intensität haben, also Dreizähligkeit vorliegt [53]. Wird hingegen die AC-Stapelfolge betrachtet, dann ist die Intensität der Reflexe erster Ordnung im Vergleich zur AB-Stapelfolge invertiert. Werden zwei Terrassen verglichen, die durch eine atomare Stufe getrennt sind, wandelt sich eine Stapelfolge ABC der obersten Terrasse trivial zu BCA. Da die Beziehung der Schicht von der A- zur B-Schicht gleich derjenigen von B zu C ist, sind die LEED-Bilder der beiden Terrassen identisch. Aus diesem Grund sind auf solchen (111)-Oberflächen der fcc-Struktur keine Domänen vorhanden, die die Intensitätsverteilung in den Beugungsbildern beeinflussen würden.

Bei Temperaturen $T > 800$ K diffundieren die Kohlenstoffatome vom Volumen auf die Oberfläche [54, 55]. Deshalb ist diese durch das Ausheilen mit Kohlenstoffatomen kontaminiert. Wegen ihrer geringen Konzentration sind die Kontaminationen in den LEED-Bildern nicht zu sehen. Um die Oberfläche von dieser Verunreinigung zu befreien, wurde die Probe bei höherer Temperatur ($T_{\text{Sputtern}} = 1300$ K) gesputtert, um sie dann bis 1500 K auszuheilen. Dieser Prozess wurde mehrmals hintereinander wiederholt, um die Reinheit der Oberfläche zu gewährleisten.

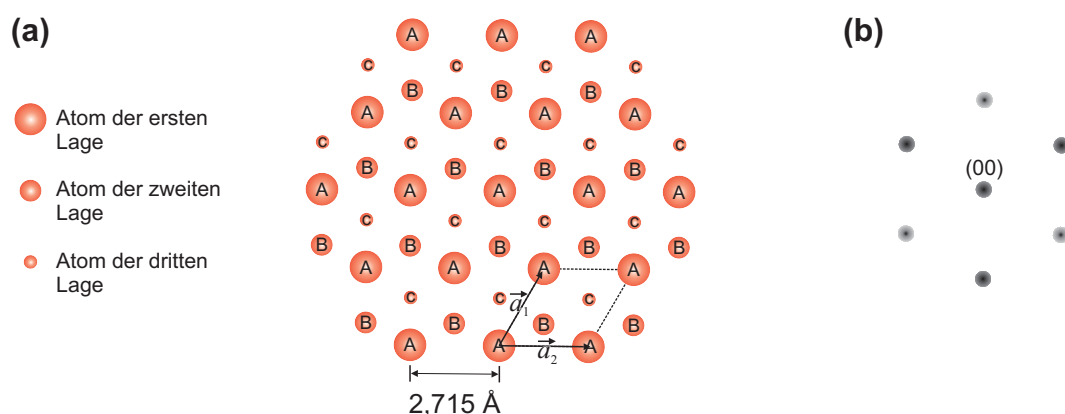


Abbildung 3.3: (a) Die Ir(111)-Oberfläche mit der Stapelfolge der obersten drei Lagen. (b) Das zugehörige Beugungsbild zeigt 3-zählige Symmetrie.

Wird nach dem Ausheilen die Ir(111)-Oberfläche, die sowohl bei RT als auch bei 1300 K gesputtert wurde, für mehr als 20 Stunden bei RT gelassen, zeigen sich im Beugungsbild zusätzliche Reflexe (Abbildung 3.2(d)). Die Reflexe liegen in der Mitte zwischen zwei (1×1) -Reflexen. Das heißt, auf der Oberfläche ist eine (2×2) -Rekonstruktion vorhanden [56]. Solche LEED-Bilder von Ir(111) wurden schon von *Grant et al* beobachtet [54]. Dabei handelt es sich um eine mit Sauerstoff (O) rekonstruierte Oberfläche, welche in unserem Fall durch das Restgas in der Kammer gebildet wird. Die Existenz der O(2×2)-Rekonstruktion kann in dieser Arbeit als Hinweis betrachtet werden, dass die Ir(111)-Oberfläche nicht vollständig mit Graphen bedeckt ist. In unserem Fall lassen sich die Sauerstoffatome bei hohen Temperaturen ($T > 900$ K) vollständig desorbieren.

3.1.1.1 Mosaik

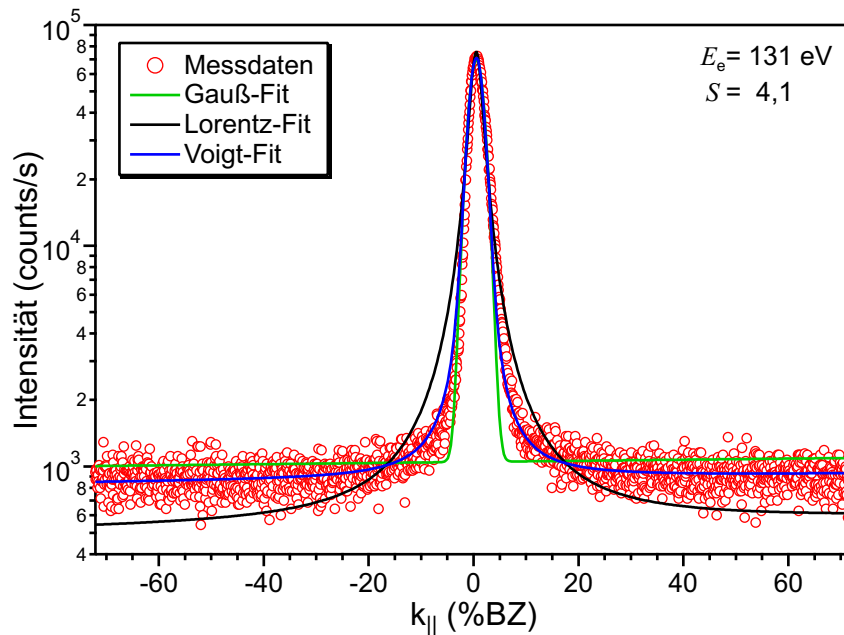


Abbildung 3.4: 1D-Profil des (00)-Reflexes von der Ir(111)-Oberfläche bei RT in der Nähe der In-Phase-Bedingung. Das Profil wurde sowohl mit der Gauß-Funktion als auch mit der Lorentz bzw. Voigt-Funktion gefittet.

Wie in den Beugungsbildern zu sehen ist, sind die Reflexe breiter, als es für eine glatte Oberfläche zu erwarten ist, denn diese sollten nur die instrumentelle Verbreiterung des SPA-LEEDs zeigen. Um dies zu klären, wurden 1D-Profile durch den (00)-Reflex in Abhängigkeit von der Elektronenenergie von 20 eV bis 200 eV in Schritten von 10 eV

aufgenommen. Die Profile wurden mit einem Auswertungsprogramm “IGOR Pro”¹ sowohl mit einer Gauß- als auch mit einer Lorentz-Funktion gefittet. Dabei wird der Untergrund abgezogen, da dieser nur von der Temperatur erzeugt wird. Der Fit mit der Gauß-Funktion stimmt mit den gemessenen Profilen besser überein als der mit der Lorentz-Funktion (Abbildung 3.4). Abbildung 3.5 zeigt die Änderung der Halbwertsbreite (Gauß-Fit) mit dem senkrechten Impulsbeitrag der einfallenden Elektronen k_{\perp} bzw. mit der Streuphase S . Dabei nimmt die HWB bei der In-Phasebedingung mit der Streuphase linear zu. Zusätzlich variiert die HWB mit der Phase periodisch aufgrund der Rauigkeit. Solches Verhalten der HWB wurden schon bei einem 40 Monolagen (Monolage \Rightarrow ML) Germanium-Film auf Si(001) beobachtet [30, 31]. Der Grund dafür ist die Existenz von “Mosaiken” im Kristall. Mosaik sind kleine, gegeneinander im Kristall leicht verkippte Bereiche. Dadurch müssen die Beugungsstangen der Ewald-Konstruktion den Kippwinkeln der Mosaik folgen, wie in Abbildung 3.5 links dargestellt ist. Da die Mosaik keine Vorzugsrichtung haben, schwanken die Kippwinkel um 0° . Dies führt zu einer isotropen Verbreiterung der Reflexe mit zunehmender Elektronenenergie bzw. mit zunehmendem k_{\perp} . Aus dem linearen Anstieg der HWB bei der In-Phase-Bedingung lässt sich die Mosaikwinkelvarianz herleiten [30, 31]. Dies entspricht in unserem Fall einer Winkelvarianz von $\pm 0,09^{\circ}$.

Da die Oberfläche rau ist, können die Profile auch durch die Falten von einer Gauß- mit einer Lorentz-Funktion dargestellt werden, die unter dem Name “Voigt-Funktion” bekannt ist. Dabei entspricht der Lorentz-Funktion die Verbreiterung durch die Rauigkeit. Der Fit mit der Voigt-Funktion in Abbildung 3.4 zeigt deutlich, dass die Voigt-Funktion die Messdaten, besonders den unteren Teil des Profils, besser als die Gauß-Funktion beschreibt. In Abbildung 3.5 ist die HWB der Gauß- bzw. der Lorentz-Funktion und der Voigt-Funktion aufgetragen.

Aus dem Fit mit der Voigt-Funktion erhält man eine HWB des Gauß-Anteils und eine HWB des Lorentz-Anteils. Werden die beiden Halbwertsbreiten addiert, ergibt sich der Wert der HWB aus dem Fit mit der Gauß-Funktion. Die HWB des Gauß-Anteils steigt mit der Phase bzw. mit dem senkrechten Impulsbeitrag k_{\perp} der Elektronen wegen der Existenz der Mosaik wie erwartet linear an. Bei niedrigen k_{\perp} weichen die Werten ab, da die Intensität der Profile in diesem Bereich gering ist und der Einfluss des Untergrundes zunimmt. Die HWB des Lorentz-Anteils oszilliert mit der Phase bzw. k_{\perp} , aber die HWB bei der In-Phase-Bedingung steigt immer noch linear an. Der Grund dafür ist, dass neben der Gauß-Verteilung der Kippwinkel der Mosaik noch eine Verteilung der Ausläufer in den LEED-Profilen verursacht. Nach dem Fit der HWB mit der Lorentz-Funktion erreicht die HWB bei $k_{\perp} = 0$ bzw. $E_e = 0$ eV nicht den Wert Null. Dies

¹www.wavemetrics.com

kann daran liegen, dass Volumendefekte dafür verantwortlich sind. Bei einer Energie $E_e = 0$ eV kann daher die instrumentale Verbreiterung $0,017 \text{ \AA}^{-1}$ durch Extrapolation der HWB Gauß-Funktion abgelesen werden. Daraus ergibt sich mit der Gleichung 2.6 eine Transferweite von ca. 40 nm.

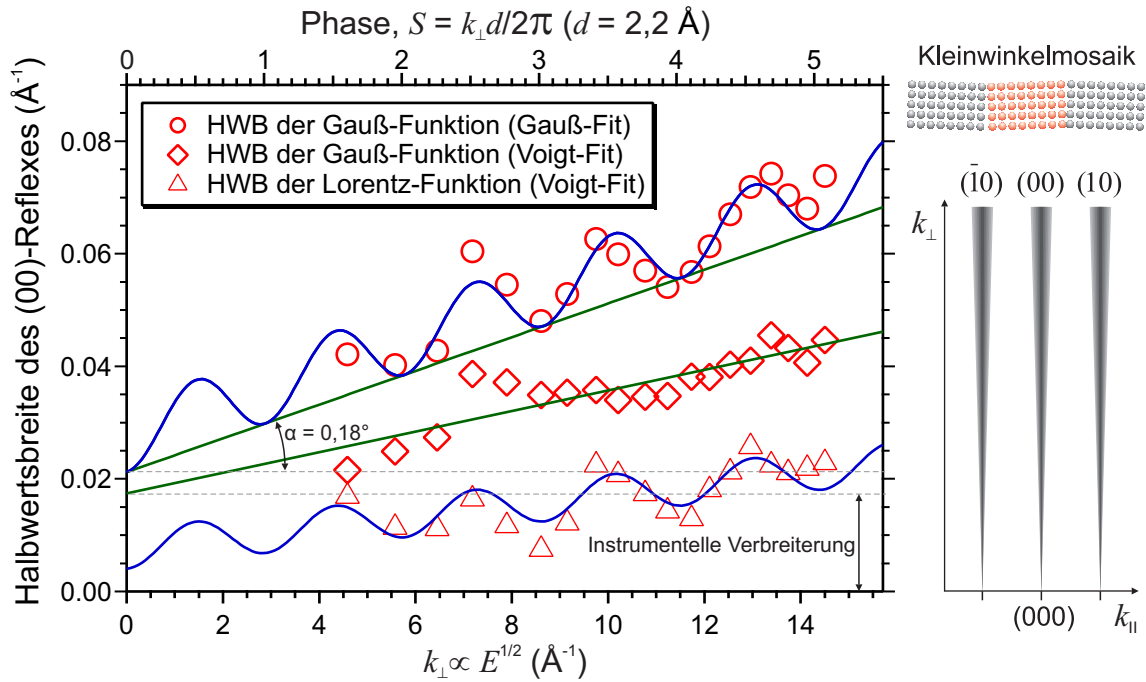


Abbildung 3.5: Mosaik-Verbreiterung und vertikale Rauigkeit der Ir(111)-Oberfläche nach dem Sputtern bei 1300 K und Ausheilen bei 1500 K. Die Halbwertsbreite bei der In-Phase-Bedingung des (00)-Reflexes, deren Profil mit einer Gauß-Funktion gefittet, steigt linear an ($S = \frac{k_{\perp} d}{2\pi}$, wobei $d(111) = 2,2 \text{ \AA}$ [57]). Aus dem Anstieg ergibt sich eine Winkelvarianz von $\pm 0,09^\circ$. Durch Beschreibung der Profile mit einer Voigt-Funktion lässt sich eine instrumentelle Verbreiterung von $0,017 \text{ \AA}^{-1}$ ablesen. Die Oszillation der Halbwertsbreite mit der Streuphase spiegelt die vertikale Rauigkeit der Ir(111)-Oberfläche wider [58, 46].

3.2 Graphen

Mit Graphen (englisch: graphene) wird eine Schicht aus nur einer Lage Graphit bezeichnet. Diese Schicht besteht aus einer 2D-Gitterstruktur von Kohlenstoffatomen. Jedes Atom ist mit 3 weiteren Atomen gebunden, sodass sich dadurch ein bienenwabenförmiges Muster bildet, wie es in Abbildung 3.6 dargestellt ist. Diese bienenwabenförmigen Strukturen entstehen durch die sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome, denn diese ermöglicht jedem Atom auf einer Ebene die Bildung von σ -Bindungen mit einem Bindungswinkel von 120° zu 3 weiteren Kohlenstoffatomen. Senkrecht zur Graphenebene stehen die restlichen 2p-Orbitale, die sich auf die anderen Atome in einem delokalisierten

sierten π -Bindungssystem verteilen. Die bienenwabenförmige Gitterstruktur kann in zwei äquivalente hexagonale Untergitter geteilt werden, die um eine Bindungslänge gegeneinander versetzt sind. Dabei besteht die Elementarzelle aus zwei Atomen.

Historisch begann im Jahr 1958 die Graphen-Forschung durch die theoretische Rechnung seiner Bandstruktur [59], welche in der Umgebung der Berührungspunkte des Leitungs- mit Valenzband eine lineare Energiedispersion wie bei einem relativistischen Teilchen aufweist. Lange war es aber umstritten, ob es möglich ist, so eine Kohlenstoff-Schicht herzustellen [60, 61, 62]. Daher wurde Graphen erst im Jahr 2004 experimentell untersucht, als es von Novoselov et al. durch mechanische Exfoliation von HOPG (engl. highly ordered pyrolytic graphite) mit der Übertragung von Mikrometer großen Graphen-Flocken auf ein Siliziumoxid-Substrat erzeugt wurde [63]. Für diese Entdeckung wurden Novoselov und Geim mit dem Nobelpreis im Jahr 2010 geehrt. Später wurde auch festgestellt, dass sich Graphen epitaktisch durch thermisch induzierte Segregation von mit Kohlenstoffkontaminierten Substraten wie Siliziumkarbid (SiC) [64] und auch durch chemische Gasphasenabscheidung auf metallischen Oberflächen aufwachsen lässt. Ein Beispiel dafür ist das Wachstum von Graphen auf Ir, welches in dieser Arbeit ausführlicher erklärt wird.

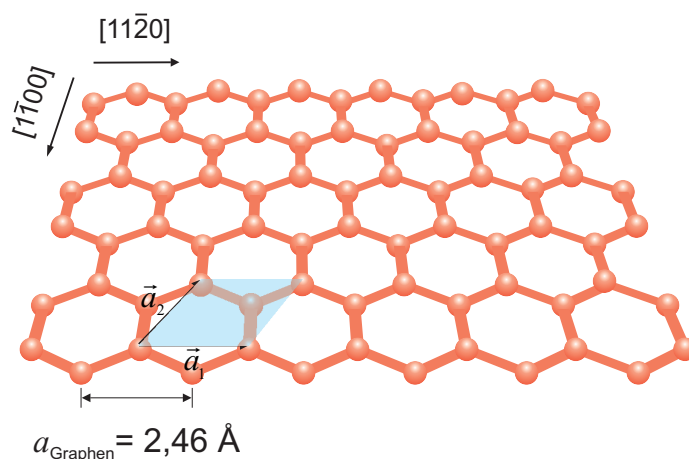


Abbildung 3.6: 3D-Darstellung der Kristallstruktur von Graphen: Bienenwaben aufgebautes flächiges 2D-Gitter aus Kohlenstoffatomen.

Was Graphen besonders macht, sind seine außergewöhnlichen Eigenschaften, wie eine extrem hohe Mobilität und ballistischer Transport seiner Elektronen bei RT [9, 10, 11,

[12], hohe Dehnungsfestigkeit, seine Elastizität [65] und Undurchlässigkeit für Gase [13]. Graphen besitzt deshalb ein großes Potential sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Anwendung in Transistoren, Sensorik [66], Membranen für Batterien und Baustoffe.

3.3 Wachstum von Graphen bei verschiedenen Temperaturen

Um zu verstehen, wie sich das Wachstum von Graphen auf Ir(111) mit der Temperatur (T_D) verhält und bei welcher Bedingung Graphen besser wächst, wurde es bei verschiedenen Temperaturen hergestellt, d.h. zwischen 1000 K bis 1530 K.

Zur Herstellung von Graphen auf Ir(111) wurde die Probe erst durch Sputtern bei 1300 K mit anschließendem Ausheilen bei ca. 1500 K gereinigt, wie es schon im Abschnitt 3.1.1 gezeigt wurde (Dies wurde wiederholt, bis die Oberfläche von den Kontaminationen befreit ist). Dann wurde sie auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach Thermalisierung der Probe wurde das Ethen (C_2H_4) für 60 s in die Kammer eingelassen, sodass der Druck von 2×10^{-10} auf 5×10^{-6} mbar gestiegen ist. Zum Schluss wurde Ethen aus der Kammer abgepumpt und die Probe bis RT abgekühlt (ohne Kühlmittel). Diese verwendete Methode ist die Beschichtung von Substraten mittels der chemischen Gasphasenabscheidung, welche unter dem Namen “CVD” bekannt ist (**C**hemical **V**apour **D**eposition). Dabei findet eine chemische Reaktion der Gasmoleküle auf der Oberfläche des Substrates statt, die zum Wachstum des erwünschten Materials führt. Dieser Prozess lässt sich durch thermische Energie (z.B. durch Heizen des Substrates) aktivieren. Der Nachteil von CVD ist, dass Temperaturen von über 800 °C nötig sind, die nur für eine begrenzte Auswahl von Substratmaterialien zulässig sind. Im Fall des Ir(111)-Substrats zerlegt sich das Ethen-Molekül auf der Oberfläche durch das Heizen in Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Zerlegung von Ethen ist temperaturabhängig und ab 820 K vollständig [67, 68]. Der Kohlenstoff bleibt auf der Oberfläche haften und das Wasserstoffatom wird desorbiert. Daher entsteht auf der Ir(111)-Oberfläche eine Kohlenstoff-Schicht. Solche Schichten zeigen ARPES-Messungen in der Nähe der Fermieenergie einen Dirac-Kegel mit einer leichten Verschiebung wegen der geringeren Bindung mit dem Substrat [69]. Das CVD von Ethen auf der Ir(111)-Oberfläche ist hervorragend, denn damit lässt sich eine Graphen-Schicht aus nur einer Lage auf Ir(111) herstellen [23, 26]. Der Grund für die Bildung von nur Einzel-Lagen ist, dass die Zersetzung von Ethen nur auf der unbedeckten Ir(111)-Oberfläche stattfindet. Auch wegen

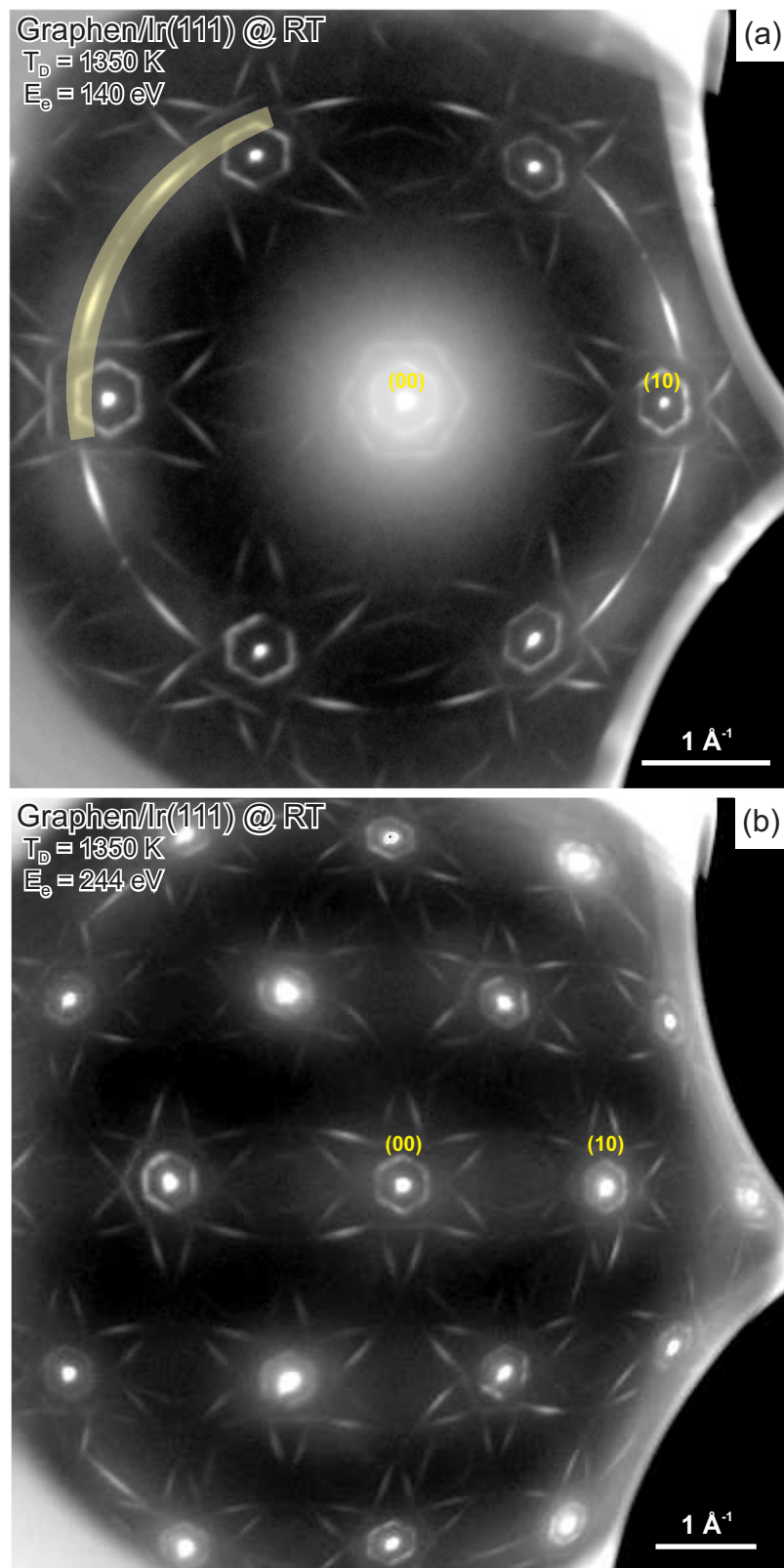


Abbildung 3.7: Beugungsbilder von Graphen auf Ir(111) bei einer Elektronenenergie von (a) 140 eV und (b) 244 eV. Graphen wurde bei 1350 K mittels CVD durch Zersetzung von Ethen hergestellt. Die LEED-Bilder wurden bei RT aufgenommen (logarithmische Grauskala).

der sehr geringen Löslichkeit von Kohlenstoff mit dem Iridium war dieses Substrat für das Wachstum von Graphen gut geeignet [70]. Mittels PEEM-Messungen ist bestätigt, dass die Ir(111)-Oberfläche innerhalb von 60 s bei diesem Einlass-Druck vollständig mit Graphen bedeckt ist. Außerdem zeigen die LEED-Bilder keine (2×2) -Rekonstruktion, die normalerweise durch Sauerstoffatome des Restgases mit dem Substrat nach gewisser Zeit entsteht.

Abbildung 3.7 zeigt bei RT aufgenommene Beugungsbilder von Graphen auf Ir(111), das bei 1350 K hergestellt wurde. In den LEED-Bildern sind um die Hauptreflexen von Ir(111) Moiré-Reflexe zu sehen. Die Moiré-Reflexe entstehen durch die Gitteranpassung von Graphen mit Iridium und stammen aus einer Domäne, die so wie das Ir(111)-Substrat orientiert ist, welche als $R0^\circ$ -Domäne bezeichnet wird (Abbildung 3.9). Der Abstand zwischen dem Moiré-Reflex und seinem zugeordneten Hauptreflex beträgt 10,45 % BZ. Dies entspricht im Realraum einer Gitterkonstante des Moiré-Musters von $a_{\text{Moiré}} = 25.533 \text{ \AA}$. Daraus folgt mit der Gleichung 1.63 die Graphen-Gitterkonstante $a_{\text{Graphen}} = 2.454 \text{ \AA}$. Wie die Abstände genauer ausgewertet wurden, wird im Kapitel 4 ausführlicher gezeigt. Die Intensität in den Beugungsbildern ist aber mehr in Form von Bögen auf einem Kreis um den (00)-Reflex lokalisiert. Aus seinem Durchmesser lässt sich eine Gitterkonstante bestimmen, die so groß wie die $R0^\circ$ -Domänen ist. Dies weist daher darauf hin, dass die Bögen als inkohärente Überlagerung von LEED-Mustern von fast zufällig gedrehten Graphen-Domänen interpretiert werden kann. Im Vergleich zu der Halbwertsbreite der Hauptreflexe sind die Bögen in radialer Richtung nicht breiter. Dies bedeutet, dass die gedrehten Bereiche eine Größe von mindestens $4\pi/\delta k_{\text{rad}} > 40 \text{ nm}$ überschreiten. Genau zwischen zwei Hauptreflexen von Ir(111) ist bei einem Winkel von 30° und mit dem gleichen radialen Abstand wie die Bögen ein Reflex zu sehen, der eine höhere Intensität aufweist. Dies ergibt sich aus Graphen-Domänen, welche bezüglich dem Ir(111)-Substrat exakt um 30° gedreht sind (Abbildung 3.9). Die Bögen wiederholten sich an jedem Ir(111)-Reflex. Dies zeigt, dass die Mehrfachbeugung dominant ist. Bei der Mehrfachbeugung dringt der Elektronenstrahl durch die Graphen-Schicht ein und kann sogar auch durch diese Schicht, wie bei TEM (TEM: Transmissionselektronenmikroskopie), gebeugt werden. Dann wird der Strahl an dem Ir(111)-Substrat reflektiert und gebeugt, wie in Abbildung 3.8(a) dargestellt ist. Jeder gebeugte Strahl wird als Elementarstrahl betrachtet und kann wieder an der Graphen-Schicht gebeugt werden. Deshalb ist jeder Ir(111)-Hauptreflex die 0te Ordnung vom Graphen-Beugungsmuster und alles was bei der 0ten Ordnung von Ir(111) stattfindet, wiederholt sich an jedem Ir(111)-Hauptreflex. Deshalb ist die Intensitätsverteilung jedes Reflexes sternförmig. Das simulierte Beugungsbild ist in Abbildung 3.8(b) zu sehen, wobei die Bögen durch Kreise dargestellt wurden. Diese Simulation ähnelt den Beu-

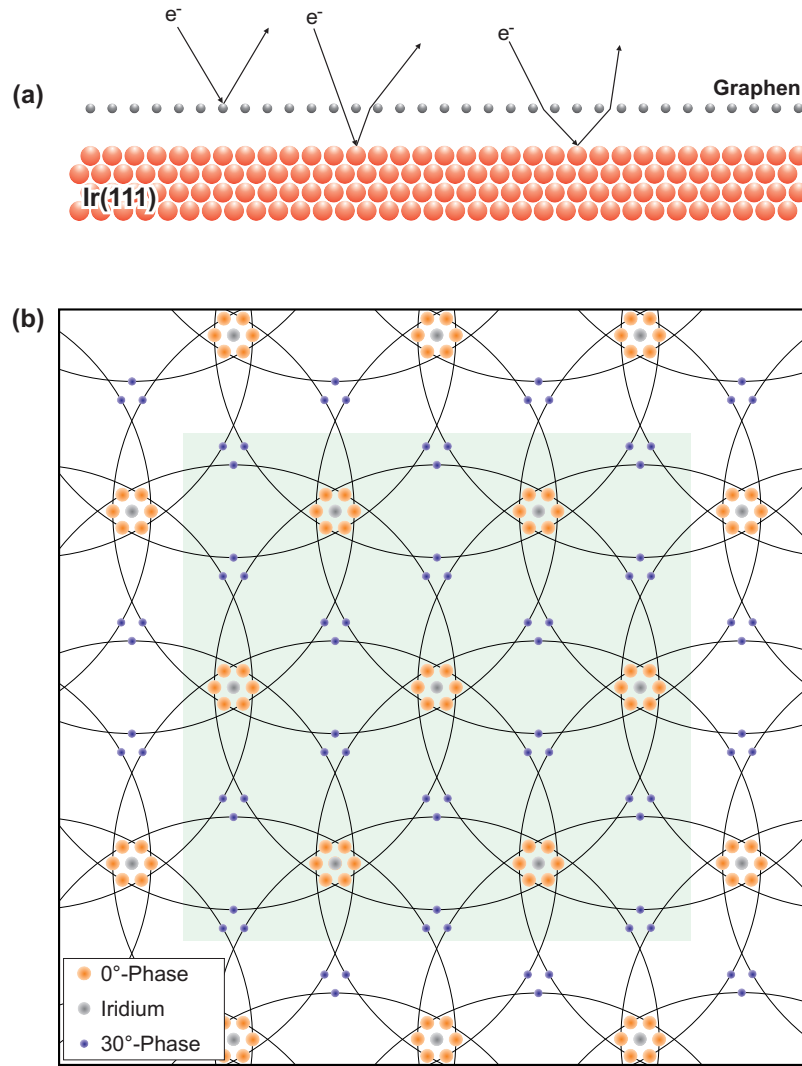


Abbildung 3.8: (a) Darstellung von der Mehrfachstreuung der Elektronen an Graphen und Ir(111). (b) Schematische Darstellung vom LEED-Bild des Graphen-Films auf Ir(111) mit den 0°, 30° und Rotationsdomänen (Polykristallin).

gungsbildern in Abbildung 3.7.

Um ein Bild über die verschiedenen Domänen von Graphen auf Ir(111) im realen Raum zu erhalten, ist ein Modell in Abbildung 3.9 zu sehen. Dieses Modell wurde anhand von STM- und LEED-Bildern nach der Überlegung von N'Diaye für die $R0^\circ$ -Domäne [23] und von Loginova für 30° -Domänen [71] entwickelt. Bei der $R0^\circ$ -Domäne sollte die Mitte eines Sechsecks aus Kohlenstoffatomen auf dem Zentrum eines Ir-Atoms liegen, wobei die $[1\bar{1}0]$ -Richtung von Ir(111) parallel zur $[11\bar{2}0]$ -Richtung von Graphen ist. Dadurch entsteht ein Moiré-Muster mit einer Moiré-Gitterkonstante $a_{\text{Moiré}} \simeq 10,5 a_{\text{Graphen}}$. Dies entspricht fast dem aus dem LEED gemessenen Moiré-Abstand. Außerdem sind noch zwei Bereiche zu finden, in dem 3 von den 6 Atomen des Sechsecks auf den Ir(111)-

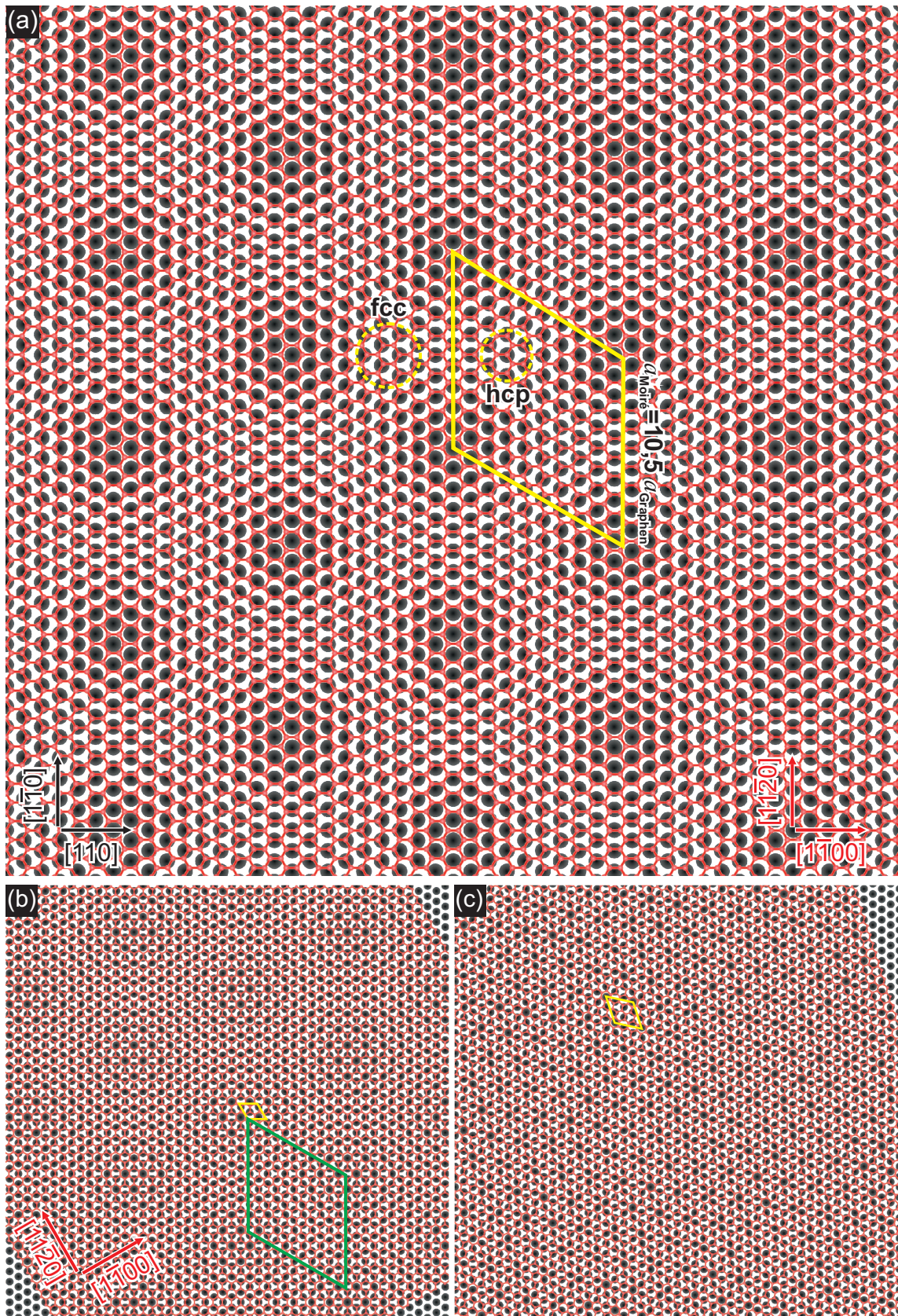


Abbildung 3.9: Modell der verschiedenen Domänen von Graphen auf Ir(111), (a) R0°, (b) R30°, und (c) R18°

Atomen liegen. Diese sind so gestapelt, dass sie mit dem Substrat sowohl eine fcc- als auch hsp-Struktur bilden. Die beiden Strukturen sind in Abbildung 3.9 durch Kreise gekennzeichnet. Wird das Graphen-Gitter um 30° gedreht, ändert sich das Moiré-Muster zu einem mit einer Periodizität von $a_{\text{Moiré}} \simeq 2 a_{\text{Graphen}}$, welche für das Substrat eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur ist. Zur Simulation von Domänen wurde Graphen um 18° gedreht. Das Moiré-Muster zeigt die dreifache Gitterkonstante der Graphen-Gitterkonstante. Dies entspricht eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Überstruktur. Zusätzlich ist das Moiré-Muster um 12° bezüglich des Substrats verdreht.

Zur Untersuchung des Einflusses der Wachstumstemperatur wurde Graphen auf Ir(111) bei Temperaturen zwischen 1000 bis 1530 K hergestellt, deren Beugungsbilder in Abbildung 3.10 zu sehen sind. Die LEED-Bilder wurden bei RT direkt nach der Herstellung aufgenommen. Moiré-Reflexe um den Ir(111)-Hauptreflex sind bei Herstellungstemperaturen oberhalb von 1100 K deutlich vorhanden. Dies liegt daran, dass die Zersetzung von Ethen auf der Ir(111)-Oberfläche bei Temperaturen unterhalb von 1090 K nicht vollständig ist [67, 68]. Unterhalb von 1200 K ist die Intensität der Moiré-Reflexe sehr schwach. Dies weist darauf hin, dass die Kohlenstoff-Schichten aus nicht geordneten Strukturen und nur wenig Graphen, im Vergleich zu dem bei 1530 K hergestellten Graphen-Film, bestehen. Bei der bei 1000 K hergestellten Graphen-Schicht zeigen sich im Beugungsbild in der Mitte zwischen dem (00)- und den ersten Ordnungsreflexen weitere schwache Reflexe. Die Intensität der Reflexe ist im Vergleich zu den Moiré-Reflexen sehr gering. Diese Reflexe stellen die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur von Graphen dar, die durch die schwach vertretenden 30° -Domänen von Graphen entsteht (Abbildung 3.9(c)). Mit zunehmender Wachstumstemperatur bildet sich hinzukommend ein Ring mit dem Radius $2\pi/a_{\text{Graphen}}$ um den (00)-Reflex, welcher bei 1530 K mit den Reflexen der 30° -Domäne nicht mehr existiert. Das heißt, die zufällig rotierten Domänen fangen an, sich bei höheren Temperaturen zu entwickeln und verschwinden zusammen mit der 30° -Domäne bei 1530 K. Daher entsteht ab 1530 K Graphen nur eine Domäne: die $R0^\circ$ -Domäne. Wie in Abbildung 3.9 zu sehen ist, hängt die Intensitätsverteilung des Rings von der Wachstumstemperatur ab. Das LEED-Bild von dem bei 1460 K aufgewachsenen Graphen zeigt an der Position der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur von Graphen drei Reflexe. Diese sind die Moiré-Reflexe der 30° -Domäne, wie es aus Abbildung 3.8 abzulesen ist. Alle gedrehten Domänen weisen auf die gleiche Gitterkonstante hin. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung des Substrates mit dem Graphen bei allen Domänen schwach ist.

Da sich im Ring die verschiedenen Domänen ($R0^\circ$ -, $R30^\circ$ -Domäne und die zufällig rotierten Domänen) von Graphen widerspiegeln, wurden Bogenprofile aus den 2D-Bildern

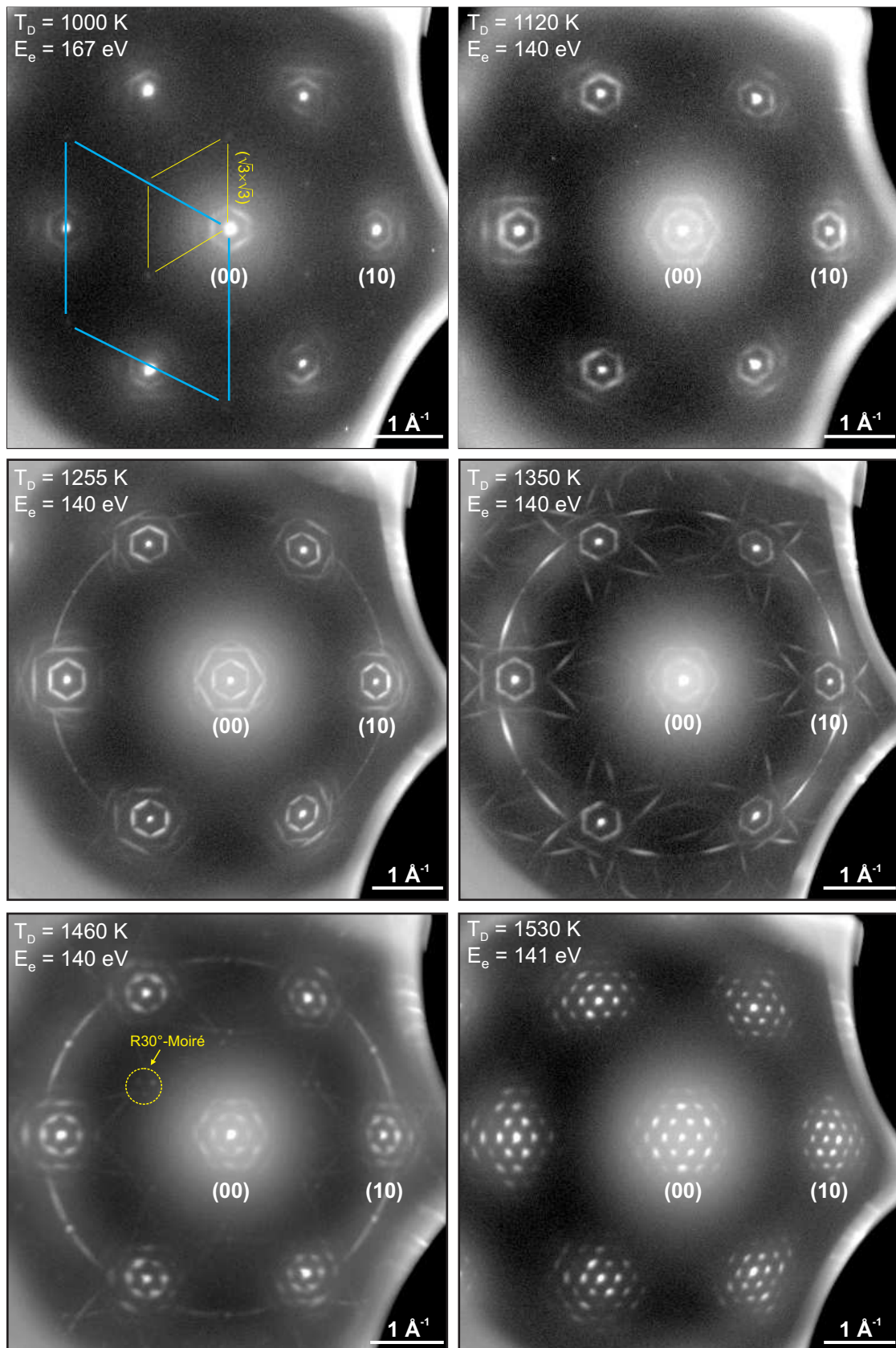


Abbildung 3.10: LEED-Bilder von Graphen auf Ir(111). Graphen wurde bei verschiedenen Temperaturen durch CVD-Methode (Zersetzung von Ethen bei höheren Temperaturen) hergestellt. Die LEED-Bilder wurden bei RT aufgenommen (logarithmische Grauskala).

(Abbildung 3.10) gewonnen, wie es in Abbildung 3.7 dargestellt ist. In Abbildung 3.11 ist die Intensitätsverteilung entlang der Bögen in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur zu sehen. Dies entspricht auch der Winkelverteilung der verschiedenen Domänen von Graphen auf Ir(111). Das Bogenprofil besteht sowohl aus Reflexen, die durch die verschiedenen Domänen zu Stande kommen, als auch aus starken Intensitäten, die sich durch die Überlagerung der Moiré-Reflexe der ersten Ordnung mit dem Ring ergeben. Bei dem bei 1350 K hergestellten Graphen-Film erscheinen die Bögen als breite Peaks mit dem Maximum bei einem Winkel von $(n \times 60^\circ) \pm 14^\circ$. Das Intensitätsprofil der Winkelverteilung der gedrehten Domänen hat eine Breite von 10° . Die Bögen sind nur nach dem Wachstum von Graphen bei 1255, 1350, und 1460 K mit einer maximalen Intensität bei 1350 K vorhanden. Die Bögen zeigen immer eine breitere Intensitätsverteilung ohne ausgeprägte Reflexe. Das heißt, in diesem Bereich wird keine bestimmte Orientierung der Graphen-Schichten bevorzugt. Das Maximum der Intensität hat sich für die Wachstumstemperatur 1460 K zu einem Winkel von 20° verschoben. Die $R30^\circ$ -Domäne ist zwischen 1255 und 1460 K stark ausgeprägt. In der Nähe des Reflexes bei einem Winkel von $30^\circ (\pm 3^\circ)$ nimmt die Intensität stark bis zum thermischen diffusen Untergrund ab. Das kann so interpretiert werden, dass sich aus energetischen Gründen keine der gedrehten Domänen in diesem Bereich bildet. Es scheint, dass dies in der Entstehung der $R27^\circ$ -Domäne ausgleichend wird, weil bei einem Winkel von 27° besonders für die Wachstumstemperatur von 1255 K ein Peak zu sehen ist. Die $R0^\circ$ -Domäne wird als breiter Peak dargestellt, welcher mit zunehmender Wachstumstemperatur schärfer wird. Dies deutet darauf hin, dass die Varianz der Verteilung um die $R0^\circ$ -Domäne mit der Temperatur geringer wird. Die Ursache für die Verbreiterung der Winkelverteilung der $R0^\circ$ -Domäne ist die Existenz einer Klein-Winkel-Domäne. Dies wird im nächsten Abschnitt 3.4 ausführlich erklärt. Bei der Wachstumstemperatur von 1350 K zeigt sich, abweichend davon, an der erwarteten Position für den Reflex der $R0^\circ$ -Domäne, sogar ein lokales Minimum, das von zwei neuen Peaks eingefasst wird. Diese ausgeprägten benachbarten Peaks stammen von einer Kleinwinkelverteilung der $R0^\circ$ -Domäne. Der Profilverlauf wird lokal sehr gut durch diese zwei Reflexe mit auffallend steilen Flanken zum 0° -Minimum beschrieben. Daher liegt die Interpretation nahe, dass die reine 0° -Orientierung vermieden wird.

Zur Ermittlung des Anteils der Bedeckung jeder Domäne in der mit SPA-LEED erfassten Oberfläche (1 mm^2), wurde die integrale Intensität der $R0^\circ$ -, $R30^\circ$, $R27^\circ$ -Domäne und zufällig gedrehten Domänen, aus den Bogenprofilen bestimmt. Die integrale Intensität spiegelt die Fläche wieder, die von jener Domäne auf der Oberfläche eingenommen wird. Die integrale Intensität wurde über die gesamte integrale Intensität normiert, um den instrumentellen Einfluss, z.B. die ungenaue Einstellung des Elektronenstroms zu

kompensieren. Für diese Auswertung wurden hauptsächlich Profile verwendet, in

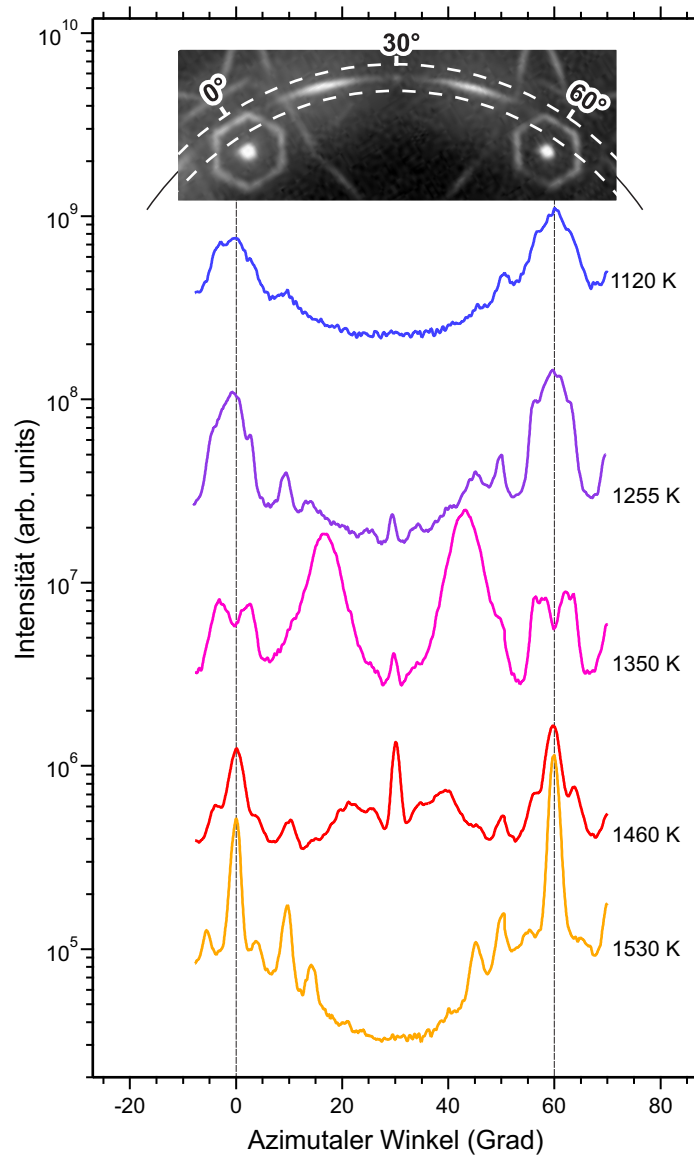


Abbildung 3.11: Wachstumstemperaturabhängige Messung des Bogen-Scans entlang dem Ring um (00)-Reflex

denen alle Domänen vorhanden sind. Die normierte integrale Intensität ist in Abbildung 3.12 gegen die Wachstumstemperatur aufgetragen, was auch die Abhängigkeit der Bedeckung von Herstellungstemperatur zeigt. Das bei 1255 K aufgewachsene Graphen besteht aus 90 % zufällig gedrehten Domänen mit einem geringeren Anteil der $R0^\circ$ -Domäne und sehr wenig $R27^\circ$ - und $R30^\circ$ -Domänen, wobei die Häufigkeit der beiden letzten Domänen gleich ist. Mit zunehmender Wachstumstemperatur nimmt die Bedeckung der zufällig gedrehten Domänen fast linear ab, sodass sie bei 1530 K Null erreicht. Hingegen wächst die Bedeckung der $R0^\circ$ -Domänen, $R27^\circ$ - und $R30^\circ$ -Domänen

an. Der Anteil der $R0^\circ$ -Domäne nimmt schneller zu. Nachdem der Anteil der $R27^\circ$ - bzw. $R30^\circ$ -Domänen das Maximum mit einer Bedeckung von weniger als 10 % erreicht hat, fällt dieser bis Null bei 1530 K ab. Bei 1530 K ist die gesamte Oberfläche nur mit der $R0^\circ$ -Domäne abgedeckt. Durch die Erhöhung der Wachstumstemperatur von 1000 bis 1530 K ist eine kontinuierliche Verbesserung der Qualität vom Graphen auf Ir(111) bemerkbar.

Das Graphen wurde auch bei niedrigem Druck $p = 10^{-8}$ mbar auf Ir(111) hergestellt. Die Schicht wurde sowohl mit PEEM als auch mit dem konventionellen LEED untersucht. Das Beugungsbild ist in Abbildung 3.13 zu sehen. Dieses zeigt neben zufällig gedrehten Domänen auch die $R30^\circ$ - und $R0^\circ$ -Domäne. Das weist darauf hin, dass die zufällig gedrehten Domänen nicht wegen eines höheren Drucks entstanden sind. Außerdem bietet das Wachstum von Graphen beim höheren Druck im Gegensatz zum niedrigen Druck [27] die Möglichkeit, eine Graphen-Schicht mit einzelner Domäne zu erzeugen, die mit dem Substrat ausgerichtet ist, die $R0^\circ$ -Domäne. Die hohe Qualität der Graphen-Schicht ist auch durch die Entstehung von deutlich scharfen Moiré-Reflexen mit höheren Ordnungen erkennbar.

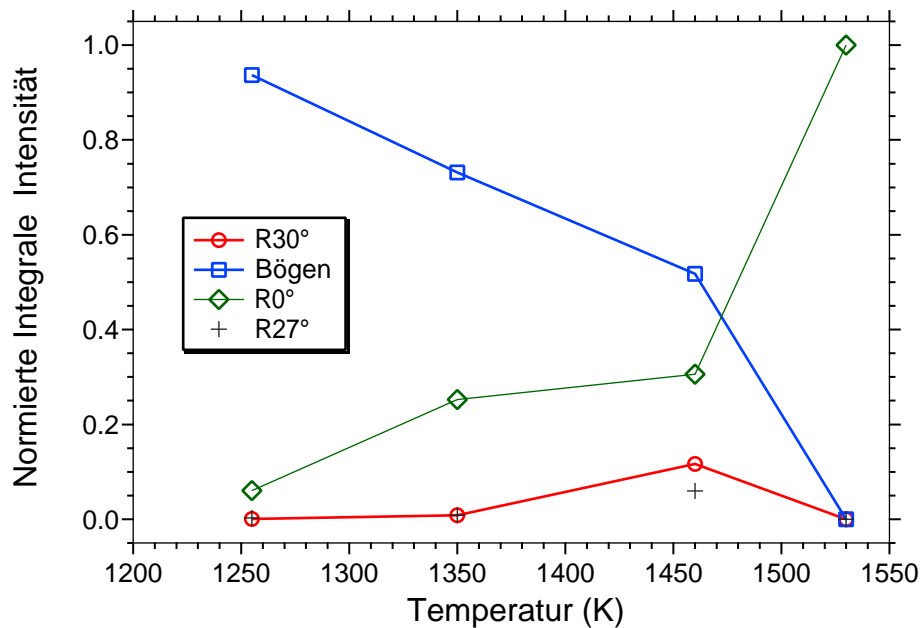


Abbildung 3.12: Normierte integrale Intensität der verschiedenen Domänen von Graphen in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur.

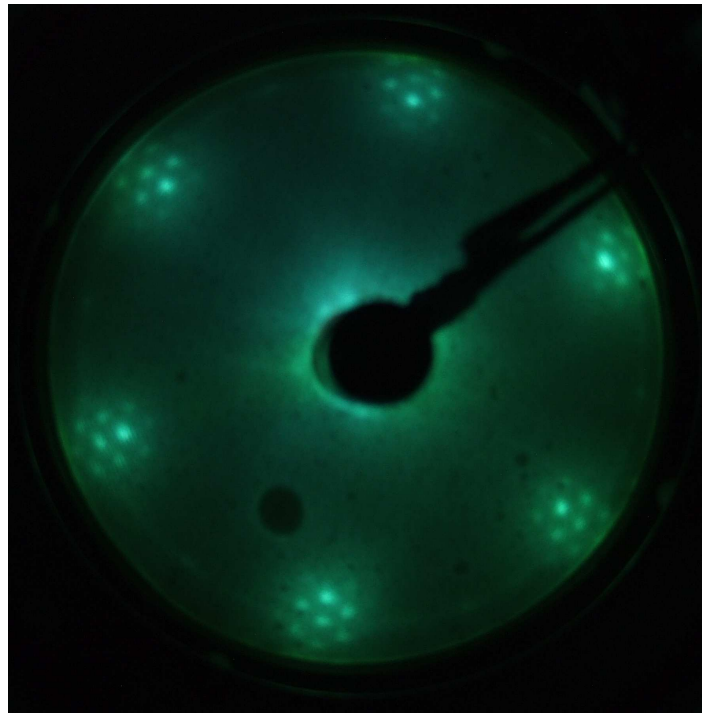


Abbildung 3.13: Beugungsbild von Graphen auf Ir(111). Das Bild wurde bei RT mit einem konventionellen LEED aufgenommen. Das Graphen wurde bei 1320 K mit CVD mit einem Einlass-Druck im 10^{-8} mbar-Bereich hergestellt. Diese Abbildung wurde freundlicherweise von Dr. Coraux zur Verfügung gestellt.

Für die Erklärung der kontinuierlichen Verbesserung der Qualität vom Graphen auf Ir(111) mit der Wachstumstemperatur, greifen wir auf die TPG-Experimente (TPG: Temperature Programmed Growth) zurück [24]. Bei diesen Experimenten wurde Ethen bei RT in die Kammer eingelassen und dann die Probe bis zu höherer Temperatur aufgeheizt. Nach jedem Tempern wurden STM-Bilder bei RT aufgenommen. Diese zeigen, dass die Inseldichte mit der Temperatur abnimmt, wobei hingegen die Inseln größer werden. Daraus könnte geschlossen werden, dass das auch der Fall bei der Herstellung des Graphen durch CVD ist. Durch Zersetzung von Ethen mit dem Substrat ergeben sich auf dem Substrat Kohlenstoffatome. Die Atome diffundieren auf der Oberfläche und treffen sich. Daraus entstehen Graphen-Keime, die größer werden, bis das Substrat mit Graphen vollständig bedeckt ist. Diese kleinen Inseln sind bei der Startphase des Wachstums beliebig bezüglich des Substrates orientiert. Daher ist bei niedrigeren Temperaturen eine fast kontinuierliche Verteilung der Drehwinkel der Keime in den LEED-Bildern (Abbildung 3.10) zu sehen. Gleichzeitig wird durch die Temperatur die Drehung der Insel wegen der schwachen Bindung von Graphen mit dem Ir(111) begünstigt. Dabei versuchen die Inseln, den energetisch günstigsten Zustand zu finden. Mit dem energetisch günstigsten Zustand ist der Zustand gemeint, bei dem Graphen mit dem Substrat gut einrastet. Der energetisch günstigste Zustand ist bei den Wachstum-

stemperaturen von 1255, 1350 und 1460 K sowohl die 0°-Phase als auch die 30°-Phase und bei 1530 K nur die 0°-Phase. Deshalb ist in den Bogenprofilen in der Nähe der 30°- und 0°-Drehung bezüglich Ir(111) ein Bereich zu finden, in dem kein Graphen wächst. Da die Dichte der Graphen-Keime bei niedrigeren Wachstumstemperaturen höher ist, wachsen die benachbarten Inseln zusammen und die Oberfläche ist schon vollständig bedeckt, bevor alle Keime den energetisch günstigsten Zustand erreicht haben. Aus diesem Grund ist durch die Erhöhung der Wachstumstemperatur eine kontinuierliche Verbesserung der Qualität vom Graphen erkennbar, denn die Dichte der Keime nimmt mit der Wachstumstemperatur ab.

3.4 Die Moiré-Struktur

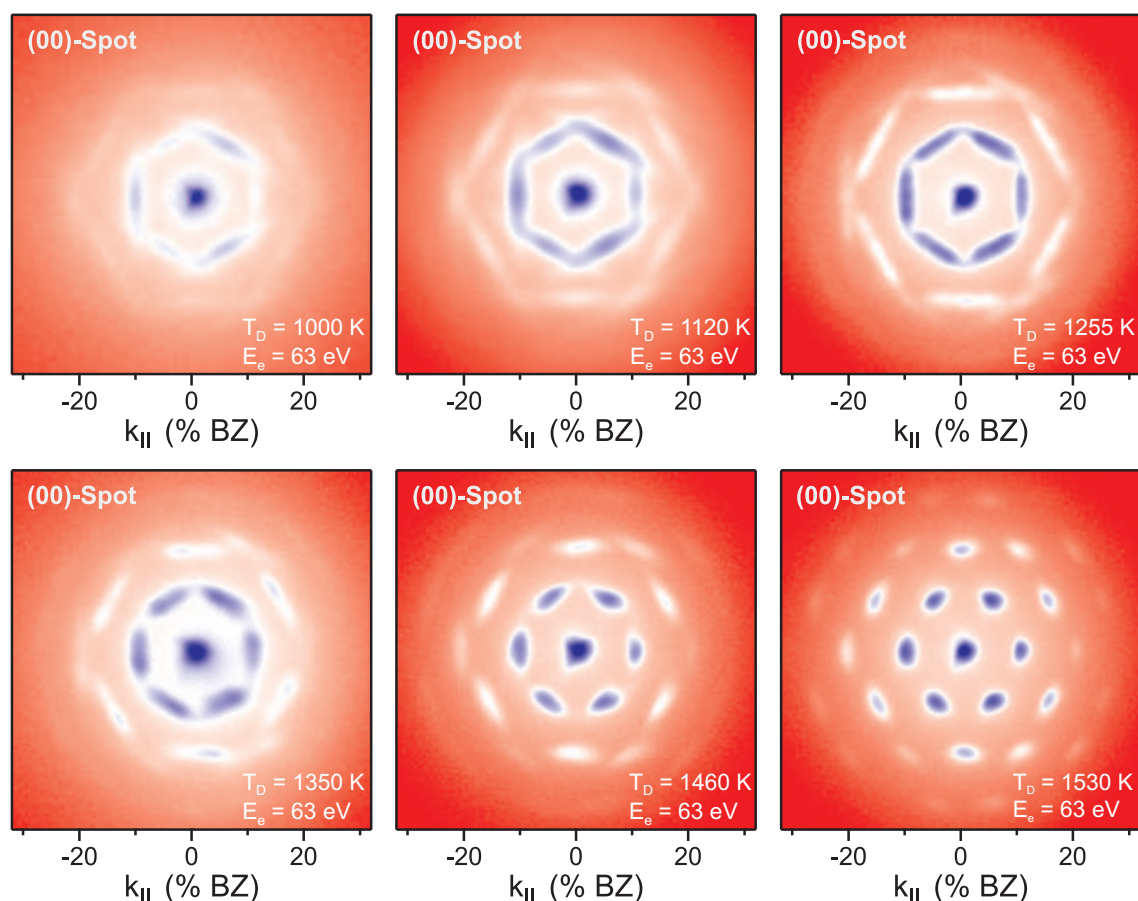


Abbildung 3.14: LEED-Bilder vom (00)-Reflex in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur. Die LEED-Bilder wurden bei RT und einer Elektronenenergie von 63 eV aufgenommen (logarithmische Skala).

Zur Untersuchung der Moiré-Struktur von Graphen auf Ir(111) wurde die nähere Umgebung des (00)-Reflexes unter die Lupe genommen, da sie Informationen über die Struktur des Moiré-Musters enthält. In Abbildung 3.14 sind Beugungsbilder des (00)-Reflexes zu sehen, die alle bei derselben Elektronenenergie und bei RT aufgenommen wurden. Die LEED-Bilder zeigen deutlich, wie sich die Moiré-Reflexe mit der Wachstumstemperatur zwischen 1000 K und 1530 K entwickeln. Bei der bei 1000 K hergestellten Schicht sind die Moiré-Reflexe so länglich, dass sich ein Hexagon um den (00)-Reflex bildet. Mit steigender Wachstumstemperatur werden die Reflexe schärfer und intensiver, zudem nimmt die Zahl der Reflexe zu. Dies deutet darauf hin, dass mit zunehmender Wachstumstemperatur die Graphen-Schicht besser auf dem Ir(111) einrastet. Betrachtet man die Moiré-Reflexe bei Graphen (Abbildung 3.14), das bei 1255 K und 1350 K gewachsen wurde, so sieht man, dass die Reflexe aufgespalten sind. Eben diese Aufspaltung ist auch der Grund für die Verbreiterung aller Moiré-Reflexe. Diese aufgespaltenen Reflexe liegen nicht auf einem Bogen, sondern auf einer Geraden, wie in Abbildung 3.10 bei allen Hauptreflexen zu sehen ist. Dieser Unterschied deutet darauf hin, dass die aufgespaltenen Reflexe nicht Hauptreflexe von Graphen, sondern Moiré-Reflexe sind, welche gesondert behandelt werden müssen. In den LEED-Bildern sind keine höheren Ordnungen der aufgespaltenen Reflexe zu sehen. Damit ist auszuschießen, dass sie durch die Korrugation an der Oberfläche der Graphen-Schicht auf Ir(111) entstehen [72, 49]. Insofern handelt es sich hier um eine andersartige Ursache, welche nun genauer untersucht wird.

Die Moiré-Reflexe um den (00)-Reflex zeigen bei allen Wachstumstemperaturen eine dreizählige Symmetrie. Dies spiegelt die Symmetrie der Beugungsbilder wider, die bereits bei der (111)-Oberfläche des Ir-Kristalls beobachtet wurde. Schließlich entstehen die Moiré-Reflexe durch beide Gitter, Graphen und Ir(111).

Um die aufgespaltenen Reflexe zu analysieren, wurden in Richtung der Verbreiterung bzw. Aufspaltung der Reflexe, 1D-Profile aufgenommen, welche in Abbildung 3.15.a dargestellt sind. Neben den Moiré-Reflexen ist in den 1D-Profilen im Bereich zwischen ± 5 BZ und ± 10 % BZ eine ausgeprägte Intensität zu sehen. Diese Intensität entspricht keinen Reflexen, sondern entsteht durch die Überlagerung der Moiré-Reflexe. Zwischen ± 20 BZ und ± 25 % BZ sind die Moiré-Reflexe höherer Ordnung zu finden. Die Position der aufgespaltenen Moiré-Reflexe verschiebt sich desto mehr in Richtung des Zentralreflexes, je höher die Wachstumstemperatur ist. Prinzipiell sollte ein Reflexprofil durch Lorentz- oder Gauss-Funktionen beschrieben werden können. Mit Gauß-Fitfunktionen wurden keine befriedigenden Übereinstimmungen erzielt. Zur Bestimmung des Abstandes zwischen dem Zentralreflex und den aufgespaltenen Moiré-Reflexen wurden also die Profile durch eine Funktion angefitet, die aus der Superposition von Lorentz-

Funktionen besteht, so dass jeder Reflex durch je eine Lorentz-Funktion angenähert wird (Abbildung 3.15(c)). Aus der Position der Reflexe lässt sich der Abstand zwischen dem Zentralreflex und den aufgespaltenen Moiré-Reflexen ermitteln. Dieser ist in Abbildung 3.15(c) gegen die Wachstumstemperatur aufgetragen. Da der Zentralreflex bei dem bei 1350 K hergestellten Graphen fehlt, wurde angenommen, dass der gesuchte Abstand durch die halbe Entfernung zwischen den zwei aufgespaltenen Moiré-Reflexen repräsentiert wird. Wegen der starken Verbreiterung der Reflexe von der 1000 K Schicht und der 1120 K Schicht ist keine Aufspaltung zu sehen. Daher wurden sie bei der Bestimmung des Abstands der aufgespaltenen Moiré-Reflexe nicht berücksichtigt. Die Kurve in Abbildung 3.15(c) zeigt, dass der Abstand zwischen dem Zentralreflex und den aufgespaltenen Moiré-Reflexen fast linear abnimmt.

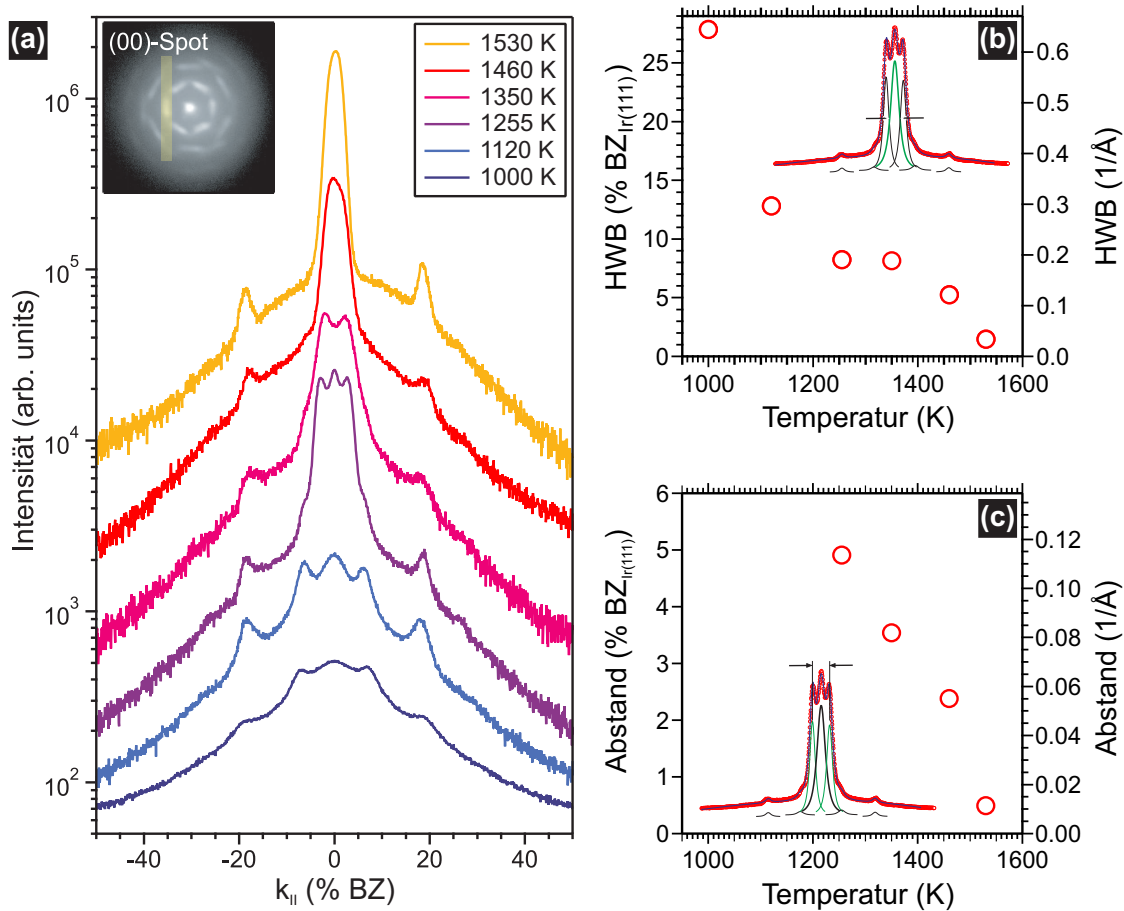


Abbildung 3.15: (a) 1D-Profil des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur. Die Profile wurden jeweils bei der Elektronenenergie $E_e = 63$ eV aufgenommen. (b) Halbwertsbreite des Zentralreflexes in Abhängigkeit von der Temperatur. (c) Der Abstand zwischen dem Zentralreflex und den aufgespaltenen Moiré-Reflexen in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur.

Wie schon in der Theorie in Abschnitt 1.2 gezeigt wurde, wird ein Moiré-Muster durch seine Gitterkonstante und seinen Winkel bezüglich des festgehaltenen Gitters charakterisiert. Dabei hängt sowohl die Moiré-Gitterkonstante als auch der Moiré-Winkel von den Gitterkonstanten der beiden beteiligten Gitter, sowie ihrem Drehwinkel (derjenige Winkel, der von beiden Gittern eingeschlossen wird) ab. Weil die Wachstumstemperatur keinen Einfluss auf die Gitterkonstante des Graphens bei RT hat, werden die Parameter des Moiré-Musters nur noch aus dem Drehwinkel von Graphen zu Ir definiert. Der Moiré-Winkel lässt sich dann im reziproken Raum, d.h. in den Beugungsbildern, über seinen Tangens aus der Entfernung des Moiré-Reflexes der 0° -Phase zum (00)-Spot und dem Abstand zwischen dem Zentralreflex und den aufgespaltenen Moiré-Reflexen bestimmen (dieser Zusammenhang geht aus Abbildung 3.16 hervor). Mit direkten Methoden wie STM ist es eine schwierige Aufgabe, die Verteilung der vorkommenden Moiré-Winkel präzise anzugeben. Die LEED-Methode hingegen liefert eine Verteilung des Moiré-Winkels über einen Flächenanteil. Die Abhängigkeit des Moiré-Winkels von der Wachstumstemperatur ist in Abbildung 3.16 aufgetragen und zeigt, wie der Abstand der aufgespaltenen Moiré-Reflexe, eine lineare Abnahme.

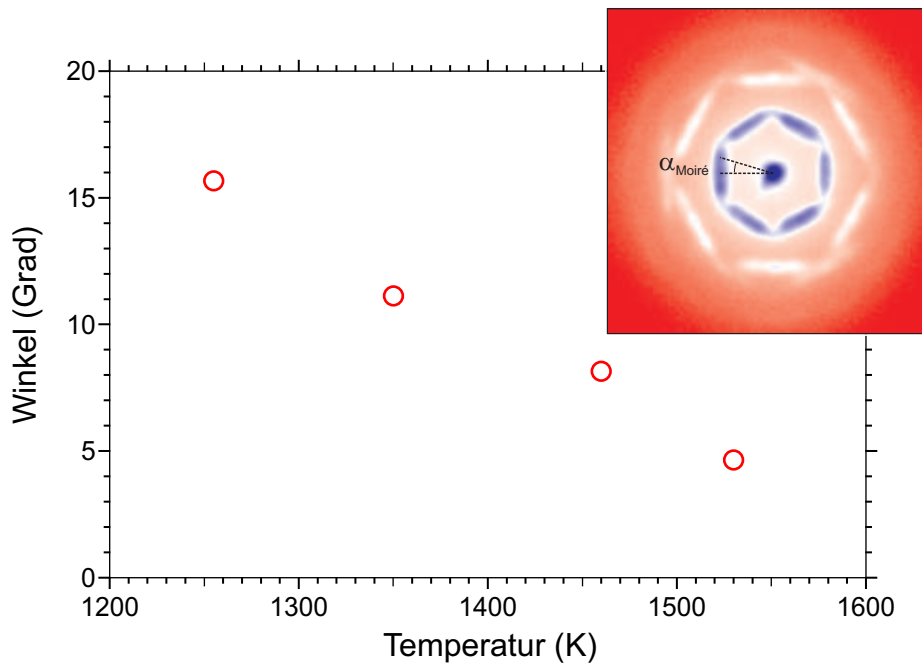


Abbildung 3.16: Drehwinkel des Moiré-Musters bezüglich des Ir(111)-Substrates in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur.

Um den Drehwinkel α von Graphen bezüglich der Ir(111)-Oberfläche aus dem Moiré-Winkel $\alpha_{\text{Moiré}}$ herzuleiten, wird die Gleichung 1.60 in Anspruch genommen, welche die Abhängigkeit des Moiré-Winkels von dem Drehwinkel beschreibt:

$$\tan \alpha_{\text{Moiré}} = \frac{a_{\text{Ir}} \sin \alpha}{a_{\text{Ir}} \cos \alpha - a_{\text{Graphen}}}, \quad (3.1)$$

wobei a_{Ir} die Ir(111)-Gitterkonstante und a_{Graphen} die Graphen-Gitter-Konstante ist. Da es müßig ist, diese Gleichung nach α aufzulösen, wurde der Drehwinkel numerisch bestimmt. Dabei wird der Wert für a_{Ir} , a_{Graphen} bei RT und α von 0 bis 2π eingesetzt. Es ist dann durch Vergleich möglich, den gemessenen Werten für $\alpha_{\text{Moiré}}$ ihren ursächlichen Drehwinkel des Graphens zuzuordnen (Tabelle 3.1).

Wachstumstemperatur (K)	Moiré-Winkel (Grad)	Drehwinkel (Grad)
1255	16	1,6
1350	11	1,1
1460	8	0,8
1530	5	0,5

Tabelle 3.1: Wachstumstemperatur-Abhängigkeit der Moiré-Winkel und ihres zugeordneten Drehwinkels bezüglich des Ir(111)-Substrates

Die Existenz von solch kleinen Drehwinkeln von Graphen auf Ir(111) neben der $R0^\circ$ -Domäne wurden von Coraux, *et al.* nach der Auswertung von STM-Messungen beobachtet [26]. Bei diesem Experiment wurde Graphen auch durch CVD mit Ethen bei Substrattemperaturen von 1120, 1220, 1320 K, aber bei einem niedrigeren Druck hergestellt. Das über Mikrometer große Graphen liegt auf dem Substrat über die Stufen hinweg wie ein Teppich und weist auf eine sehr geringe Dichte von Punktdefekten hin, die statt einer Anordnung von Sechsecken auf ein einzelnes Fünfeck-Siebeneck-Paar zurückgeht. Dieser Punktdefekt führt dazu, dass die Atomreihen um einen kleinen Winkel verdreht werden und damit neue Domänen entstehen [26]. Die Defekte sind daher nur an den Domänengrenzen zu sehen. Eine statistische Aussage über die Verteilung der kleinen Drehwinkel von Graphen auf Ir(111) aus STM-Messungen wurde von N'Diaye, *et al.* gemacht [23]. Das Graphen wurde in dem Fall aber mit TPG (**T**emperature **P**rogrammed **G**rowth) hergestellt, indem Ethen bei RT in die Kammer eingelassen und erst dann die Probe bis 1470 K aufgeheizt wurde. Die Standardabweichung der Verteilung vom Moiré-Winkel beträgt $2,6^\circ$, welches einer Standardabweichung einer Winkelstreuung der Graphen-Atomreihen bezüglich Ir(111) von $0,25^\circ$ entspricht. Im

Vergleich zu den von Coraux bzw. N'Diaye hergestellten Graphen, zeigt unser Graphen, dass eine bestimmte Drehung auf Ir(111) bevorzugt wird. Die Bevorzugung ist sogar abhängig von der Wachstumstemperatur, daher ist sie für die Bildung solcher Domänen entscheidend. Um diese Behauptung zu begründen, wurde ein Modell für den Drehwinkel entworfen. Dabei sollte die Überlagerung der beiden Kristallgitter simuliert werden, wobei die Iridium-Gitterkonstante den Wert bei Wachstumstemperatur annimmt und das Graphen so weit gedreht wird, bis die beiden Gitter am besten miteinander einrasten (Abbildung 3.19). Wie schon gezeigt wurde, sollte das Zentrum eines Sechsecks auf einem Ir-Atom liegen und um dieses Ir-Atom sollte das Graphen-Gitter gedreht werden.

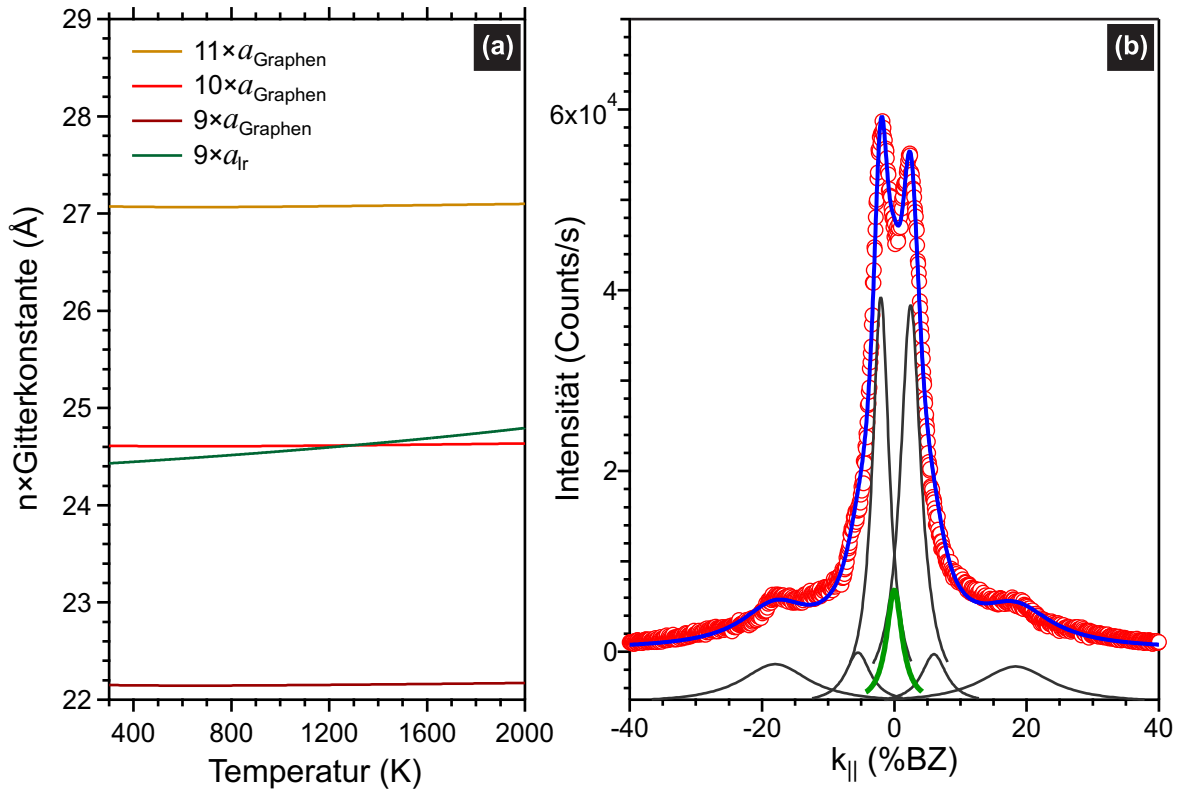


Abbildung 3.17: (a) $10 \times$ Graphen-Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei einer Temperatur von 1330 K rasten $9 \times a_{\text{Ir}}$ mit $10 \times a_{\text{Graphen}}$ ohne Fehlanpassung ein. (b) 1D-Profil entlang des Moiré-Reflexes.

In Abbildung 3.18 ist deutlich zu sehen, dass die 0° -Domäne bei allen Wachstumstemperaturen mit dem gleichen Moiré-Abstand mit dem Substrat einrastet. Das Einrastverhältnis entspricht bei Temperaturen von über 1000 K $9 \times a_{\text{Ir}}$ zu $10 \times a_{\text{Graphen}}$ im Vergleich zu $10 \times a_{\text{Ir}}$ zu $11 \times a_{\text{Graphen}}$ bei RT. Aus Abbildung 3.17(a) ist abzulesen,

dass ein perfektes Einrasten mit 0 % Fehlanpassung bei einer Temperatur von 1330 K stattfindet. In diesem Temperaturbereich wurden aber in unserem Experiment nur die gedrehten Phasen beobachtet, da nur die aufgespaltenen Reflexe in dem 1D-Profil vom bei 1350 K hergestellten Graphen zu sehen sind. Dies kann aber nicht ausschließen, dass die 0° -Phase nicht vorhanden ist. Das Anfitten des Profils zeigt, dass die 0° -Domäne existiert (Abbildung 3.17(b)). Diese ist aber wegen ihrer geringeren Intensität nicht dominant. Der Grund dafür ist, dass die Solltemperatur höher bzw. niedriger ist als die, die mit dem Pyrometer gemessen wurde. Bei den gedrehten Domänen stimmen die Winkel des Atommodells mit den gemessenen Werten im Rahmen einer geringeren Abweichung überein, die sich auch aus dem Fitfehler und der Messungsgenauigkeit der Temperatur ergibt. Als Schlussfolgerung kann daraus gezogen werden, dass die Expansion des Substrats der Grund für die Entstehung von Klein-Winkeldrehdomänen ist.

Neben der Position der Reflexe werden auch aus der Halbwertsbreite Informationen gewonnen. Die Halbwertsbreite des Zentralreflexes spiegelt die Größe der Keime wider. In Abbildung 3.15(b) ist die Halbwertsbreite des Zentralreflexes des Moiré-Reflexes gegen die Wachstumstemperatur aufgetragen. Die Halbwertsbreite nimmt mit der Temperatur ab. Dies weist darauf hin, dass die Keime der 0° -Domäne mit der Temperatur größer werden.

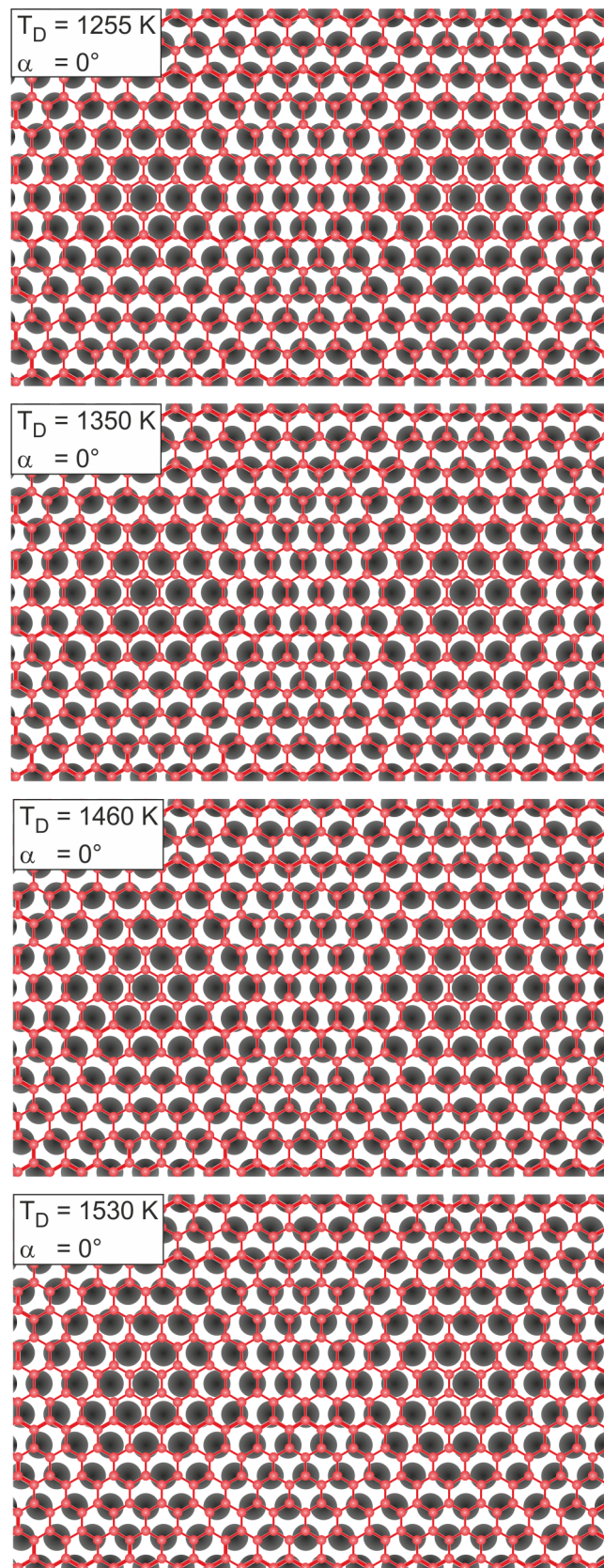


Abbildung 3.18: Atommodell der Einrastebedingung der 0° -Phasen bei verschiedenen Wachstumstemperaturen.

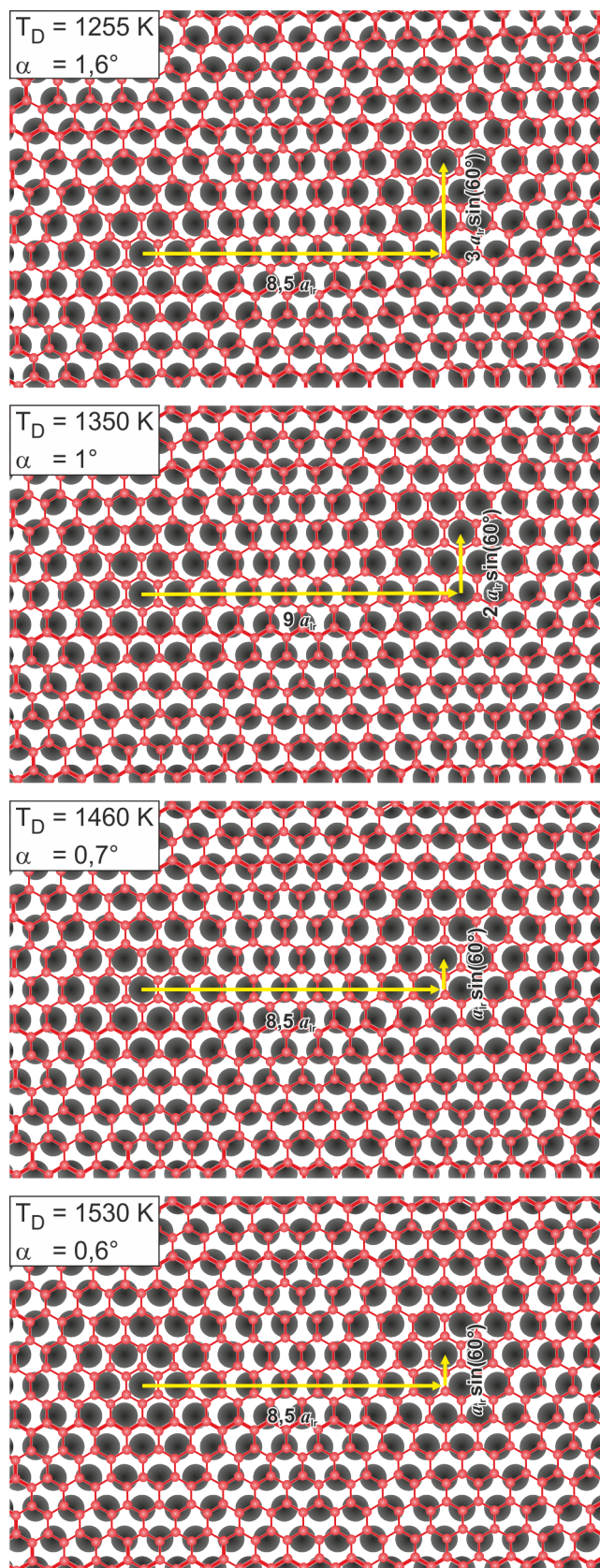


Abbildung 3.19: Atommodell der Einrastebedingung der gedrehten Phasen bei verschiedenen Wachstumstemperaturen.

4 Kapitel 4

In-situ Beobachtung der Verspannung von Graphen

Neben den verschiedenen Phasen der Struktur des Graphens auf Ir(111) ($R0^\circ$ -, $R30^\circ$ -, und zufällig gedrehte Domänen) und den leicht gedrehten Domänen (Drehwinkel $< 2^\circ$) wurde eine andere Art von Defekten in Graphen in Form von verzweigten Linien beobachtet [71, 51], wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist. Diese wurden sowohl auf Ir(111) als auch auf SiC [73] und Metallsubstraten [74] mit STM und LEEM (**L**ow-**E**nery **E**lectron **M**icroscopy) untersucht. Die verzweigten Linien stellen Falten im Graphen dar, welche nach dem eigentlichen Herstellen des Graphens beim Abkühlen der Probe entstehen. Daher wurde immer behauptet, dass für ihre Entstehung der große Unterschied zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Graphen und dem vom Substrat verantwortlich ist. Dies wird in diesem Kapitel durch die Messung der Gitterkonstanten mit SPA-LEED beim Abkühlen bzw. Aufheizen analysiert.

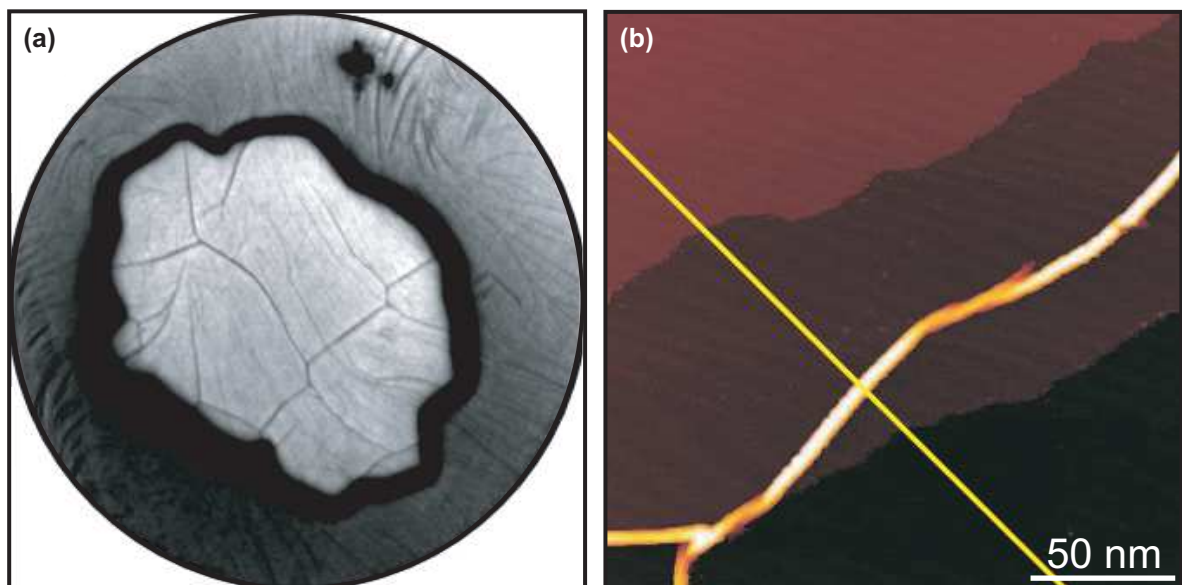


Abbildung 4.1: (a) LEEM-Bild von Graphen auf Ir(111) bei Raumtemperatur (Sichtfeld: $10\ \mu\text{m}$). (b) STM-Aufnahme von Graphen auf Ir(111). Die Messung wurde von N'Diaye aufgenommen [51] (Das Graphen wurde durch CVD hergestellt)

4.1 Präparation von Graphen

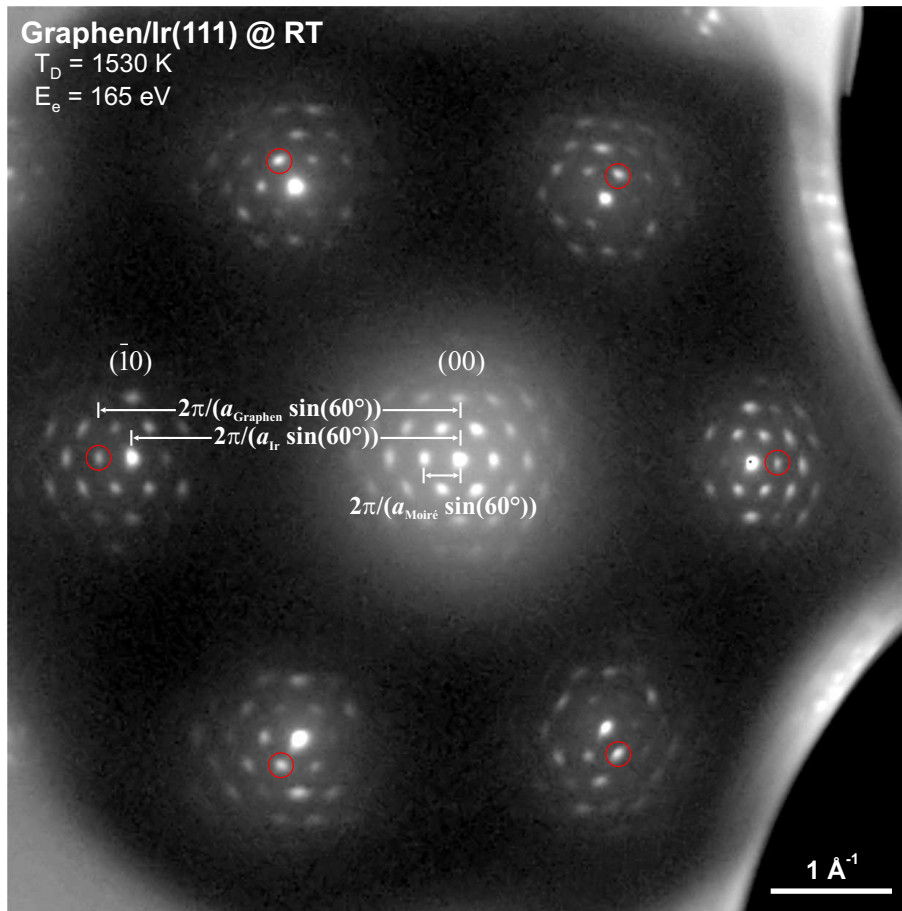


Abbildung 4.2: LEED-Bild von Graphen auf Ir(111) bei RT (logarithmische Grauskala). Graphen wurde durch thermische Zersetzung von Ethen bei einer Substrattemperatur von 1530 K (CVD) hergestellt. Der Druck beim Einlass von Ethen ist bis $5 \cdot 10^{-6}$ mbar gestiegen.

Für dieses Experiment wurde die Ir-Probe mit Ar-Ionen bei einer Substrattemperatur von 1300 K für 2 Stunden gesputtert und dann bei 1600 K ausgeheilt. Die Reinheit der Ir(111)-Oberfläche wurde durch das Fehlen von Graphen-Reflexen in den LEED-Bildern bei RT überprüft. Der Prozess des Sputterns und Ausheilens wurde wiederholt, bis die Ir(111)-Oberfläche von Graphen befreit ist. Dann wurde die Probe bis 1530 K aufgeheizt. Bei dieser Substrattemperatur wurde Ethen in die Kammer eingelassen. Der Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar ist auf $5 \cdot 10^{-6}$ mbar gestiegen. Der Druck wurde für eine Minute bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar gehalten. Dann wurde Ethen von der Kammer abgepumpt. Nachdem der Druck sich wieder dem Basisdruck angenähert hatte, wurde die Probe bis RT abgekühlt. Das bei RT aufgenommene LEED-Bild in Abbildung 4.2 zeigt im Vergleich zu dem Ir-LEED-Bild (Abbildung 3.2(c)) zusätzliche Spots

um die Hauptreflexe der Ir(111)-Oberfläche. Dies weist darauf hin, dass Graphen auf Ir(111) existiert, das durch thermische Zersetzung von Ethen auf der Oberfläche zustande kam. Im LEED-Bild ist nur die 0° -Domäne von Graphen vorhanden. Durch den Abstand zwischen dem (00)-Reflex und dem $(\bar{1}0)$ -Reflex $k_{\bar{1}0}$ können alle Abstände in dem LEED-Bild kalibriert werden, da dies im Realraum dem Reihenabstand von Ir entspricht, wobei $k_{\bar{1}0} = 2\pi / (a_{\text{Ir}} \cdot \sin(60^\circ))$ ist. Die Ir-Gitterkonstante bei RT beträgt $2,715 \text{ \AA}$ [75]. Daraus folgt der Reihenabstand $d_{\text{Ir}(111)} = 2,715 \sin(60^\circ) = 2,351 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen dem (00)-Reflex und dem ersten Moiré-Reflex des (00)-Spots beträgt $10,4623 \% \text{ BZ}_{\text{Ir}(111)}$. Dies entspricht einem Abstand von $25,53 \text{ \AA}$ und ebenso dem Moiré-Abstand im Realraum. Die Reflexe, die in der Abbildung 4.2 durch rote Kreise markiert sind, stellen die Hauptreflexe von Graphen dar. Daher folgt ihr Abstand zum (00)-Spot aus dem Reihenabstand von Graphen $d_{\text{Graphen}} = 2,45378 \sin(60^\circ) = 2,125 \text{ \AA}$. Wie die Abstände im Einzelnen gemessen wurden, wird in den nächsten Abschnitten erläutert.

4.2 Temperaturkorrektur beim Abkühlen

Die Untersuchung der Verspannung im Graphen erfolgt durch die Messung seiner Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur. Um die gemessenen Werte genauer auszuwerten, müssen vorher einige Korrekturen durchgeführt werden.

Die Messung der Gitterkonstante wurde wie folgt vollzogen: Zuerst wurde die Probe bis 1530 K aufgeheizt. Dann wurde sie schrittweise bis RT abgekühlt. Dabei wurden etwa alle 30 K 1D-Profile entlang dem (00)- und $(\bar{1}0)$ -Reflex aufgenommen, denn dieser Bereich weist weniger Verzerrungen durch das SPA-LEED auf, wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist. Etwa 10 Stunden später wurde die gleiche Messung durchgeführt, aber in diesem Fall wurde die Probertemperatur von RT bis 1530 K schrittweise erhöht. Das Aufheizen erfolgte durch eine Elektronenstoßheizung, deren Funktionsweise im Abschnitt 2.4 erklärt ist. Die Temperaturmessung mit dem Pyrometer und die Aufnahme von 1D-Profilen sind aufgrund geometrischer Beschränkungen nicht gleichzeitig durchführbar. Deshalb wurde der Emissionsstrom variiert, und 10 min später das 1D-Profil gescannt. Als Ergebnis der Messung “Temperatur gegen den Emissionsstrom” im Abschnitt 2.4.1 ist es ausreichend, die Probe innerhalb von 10 min zu thermalisieren. “Aufheizen” heißt in diesem Fall den Emissionsstrom zu erhöhen (Abkühlen bedeutet verringern). In Abbildung 4.3 sind in logarithmischer Darstellung 1D-Profile zu sehen, die bei zwei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden. Die Intensität der Reflexe ist wegen des Debye-Waller-Effektes im Vergleich zum 1D-Profil bei RT gesunken. Der Abstand zwischen dem (00)- und dem $(\bar{1}0)$ -Spot des bei RT aufgenommenen

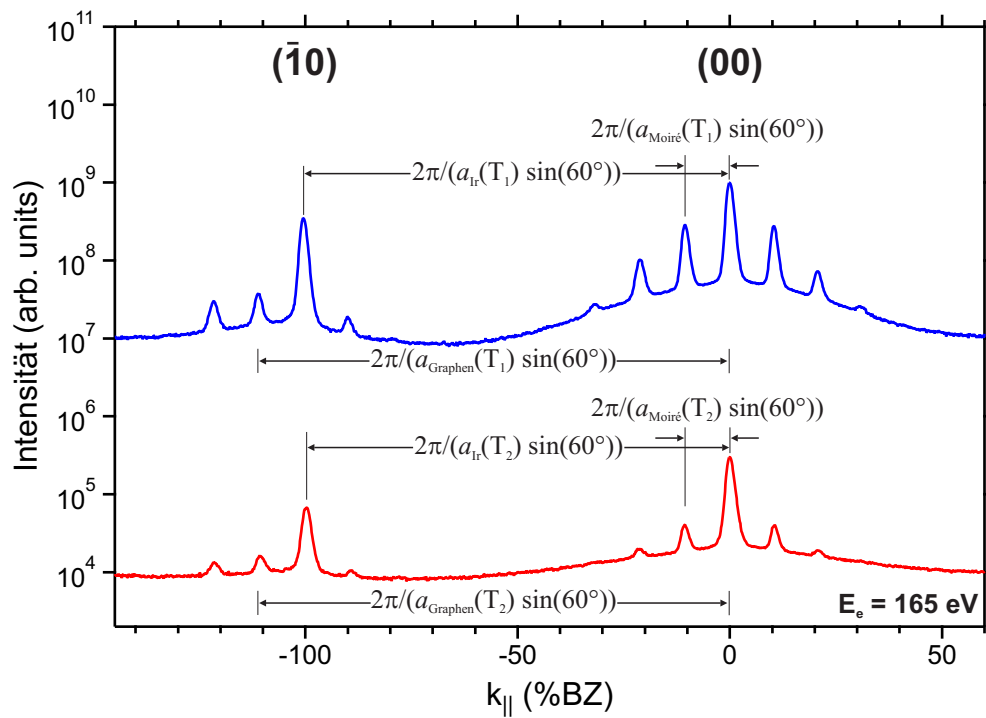


Abbildung 4.3: 1D-Profil von Graphen auf Ir(111) durch (00)- und ($\bar{1}0$)-Reflex bei einer Elektronenenergie von 165 eV bei verschiedenen Temperaturen (blaue Kurve: bei RT und rote Kurve: bei 890 K). Der Graphen-Film wurde bei 1530 K hergestellt, und die Profile wurden nach dem Abkühlen bis RT bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen ($T_1 = \text{RT}$, $T_2 = 830 \text{ K}$). Der Abstand vom (00)- zum ($\bar{1}0$)-Reflex wurde als Kalibrierung für alle Abstände vom 1D-Profil genutzt.

1D-Profils entspricht im

Realraum dem atomaren Reihenabstand von Ir(111) bei RT, dessen Wert $d = 2,715 \sin(60^\circ) = 2,351 \text{ \AA}$ beträgt ($2,715 \text{ \AA}$ ist der Wert der Gitterkonstante [75]). Durch dieses Maß ist es möglich, alle Abstände in den 1D-Profilen zu kalibrieren und die Gitterkonstante von Ir(111) beim Abkühlen bzw. Aufheizen temperaturabhängig zu bestimmen. Die Position der Reflexe wurde bestimmt, indem das 1D-Profil durch eine Funktion angefitet wurde, die aus der Superposition mehrerer Voigt-Funktionen besteht. Dabei wurde jeder Reflex mit einer Voigt-Funktion angepasst. Im Vergleich zum Anfitten mit Gauß- bzw. Lorentz-Funktionen sind die Reflexe dadurch besser angepasst, wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Der Grund dafür ist die sehr steile Flanke der Gauß- bzw. die breitere Flanke der Lorentz-Funktion, welche dazu führt, dass die Fit-Kurve die Messdaten besonders im unteren Bereich nicht beschreibt. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante beim Abkühlen bzw. Aufheizen ist in Abbildung 4.5(a) aufgetragen. Beim Aufheizen nimmt die Gitterkonstante fast linear mit der Temperatur zu. Beim Abkühlen zeigt die Messung das gleiche Verhalten bis zu einer Tem-

peratur von 956 K. Bei Temperaturen unterhalb von 956 K weichen die Werte ab. Die Abweichung ist umso größer, je niedriger die Temperatur ist. Der Grund dafür ist, dass die Probe mit dem Probenhalter und dem Manipulator im thermischen Gleichgewicht steht. Beim Abkühlen erfolgt deshalb im Gegensatz zum Aufheizen eine Wärmeleitung vom Manipulator über den Probenhalter zur Probe. Dadurch ist die Thermalisierung der Probe beim Abkühlen nach 10 min bei niedrigen Temperaturen noch unvollständig. Wegen dieses Effekts wurde die reale Temperatur beim Abkühlen verfälscht. Um die gemessene Temperatur beim Abkühlen zu korrigieren, wurden zuerst die Messwerte beim Aufheizen durch eine Funktion gefittet. Mit Hilfe dieser Funktion wurde eine Beziehung zwischen der Temperatur und der Gitterkonstanten ($T = f(a_{\text{Ir}(111)})$) hergestellt. Dadurch ist es möglich, jeder Ir-Gitterkonstante die richtige Temperatur beim Abkühlen zuzuordnen.

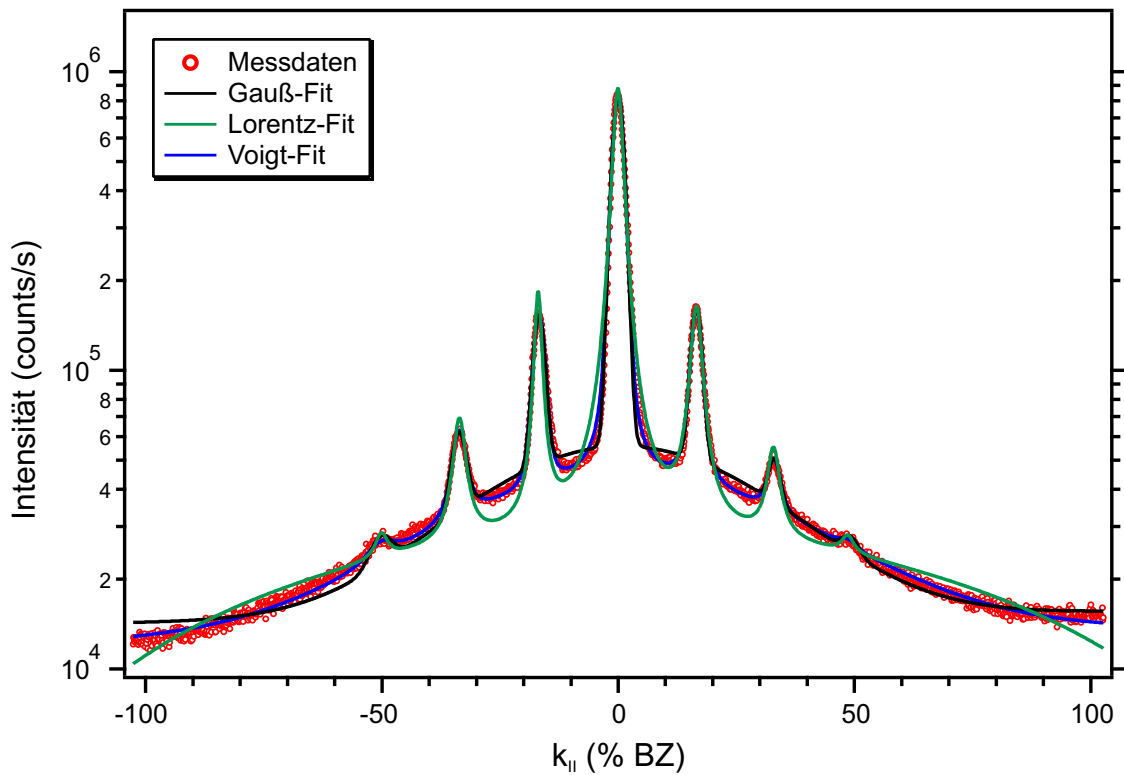


Figure 4.4: 1D-Profil des (00)-Spots von Graphen auf Ir(111) bei 563 K. Das Profil wurde sowohl mit einer Superposition von Voigt- als auch Gauß bzw. Lorentz-Funktionen angefitet. Die bessere Anpassung erfolgte durch die Annäherung einer Voigt-Funktion.

Die Gitterkonstante von Iridium wurde auch theoretisch durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechnet [76, 75, 77], um zu überprüfen, ob die gemessenen Werte der Gitterkonstante mit den Literaturwerten übereinstimmen. Abbildung 4.5 zeigt, dass dies nicht der Fall ist. Die Literaturwerte liegen niedriger. Da der Proben-

halter aus Metall gefertigt ist und über eine Metallstange an den Manipulator befestigt ist, könnte es sein, dass das Metall sich durch thermische Expansion signifikant ausdehnt hat und sich die Position der Probe verändert hat und damit der Abstand zum SPA-LEED. Um diesen Verdacht zu überprüfen, wurde die Probe bis 1530 K aufgeheizt. Nach der Thermalisierung wurde die Heizung ausgeschaltet und beim Abkühlen über die Nacht jede 2 s ein seitliches Bild vom Probenhalter mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Als Beispiel sind in den Abbildungen 4.5(b) und 4.5.(c) zwei Aufnahmen des Probenhalters bei 1530 K bzw. RT zu sehen. Wie bereits vermutet, ist die Position des Probenhalters durch die zugeführte Wärme nach vorne verschoben. Diese Verschiebung führte dazu, dass der Abstand zwischen der Probe und dem Detektor verkürzt ist. Dadurch verschieben sich die Beugungsreflexe im Beugungsbild zum (00)-Reflex hin, wie in der Theorie (Abschnitt 1.1.1) gezeigt wurde. Das bedeutet, dass im Realraum die Gitterkonstante von Iridium zu groß bestimmt wurde. Aus diesem Grund ist es in diesem Fall nicht mehr möglich, die Position der Reflexe in den aufgenommenen 1D-Profilen bei allen Temperaturen durch den Abstand zwischen dem (00)- und ($\bar{1}0$)-Reflex bei RT zu kalibrieren. Die Kalibrierung der Abstände innerhalb eines 1D-Profiles erfolgt stattdessen wie im folgenden beschrieben: Zuerst wird theoretisch mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Gitterkonstante von Iridium, $a_{\text{Ir, theoretisch}}$ berechnet, bei der das Profil aufgenommen wurde. Dann kann der Abstand zwischen dem (00)- und ($\bar{1}0$)-Reflex im Profil dieser Ir-Gitterkonstante im Realraum zugeordnet werden. Andere Abstände im selben Profil werden dann relativ dazu bestimmt. Als Beispiel wurde angenommen, dass ein 1D-Profil bei 800 K aufgenommen wurde. Dann entspricht der Abstand zwischen dem (00)- und ($\bar{1}0$)-Reflex dem Wert

$$k_{\bar{1}0} = \frac{2\pi}{(a_{\text{Ir, theoretisch}}(800 \text{ K}) \sin(60^\circ))}. \quad (4.1)$$

Da der Moiré-Abstand im reziproken Raum

$$\Delta k_{\text{Moiré}} = \frac{2\pi}{(a_{\text{Moiré}}(800 \text{ K}) \sin(60^\circ))} \quad (4.2)$$

ist, ergibt sich mittels Dreisatz dieser im Realraum:

$$a_{\text{Moiré}}(800 \text{ K}) = a_{\text{Ir, theoretisch}}(800 \text{ K}) \frac{k_{\bar{1}0}(800 \text{ K})}{\Delta k_{\text{Moiré}}(800 \text{ K})}. \quad (4.3)$$

Im Allgemeinen lässt sich der Moiré-Abstand durch

$$a_{\text{Moiré}}(T) = a_{\text{Ir, theoretisch}}(T) \frac{k_{\bar{1}0}(T)}{\Delta k_{\text{Moiré}}(T)} \quad (4.4)$$

beschreiben. Dabei ist T die Temperatur bei der das Profil gemessen wurde. Damit lässt sich die Gitterkonstante des Graphens bestimmen.

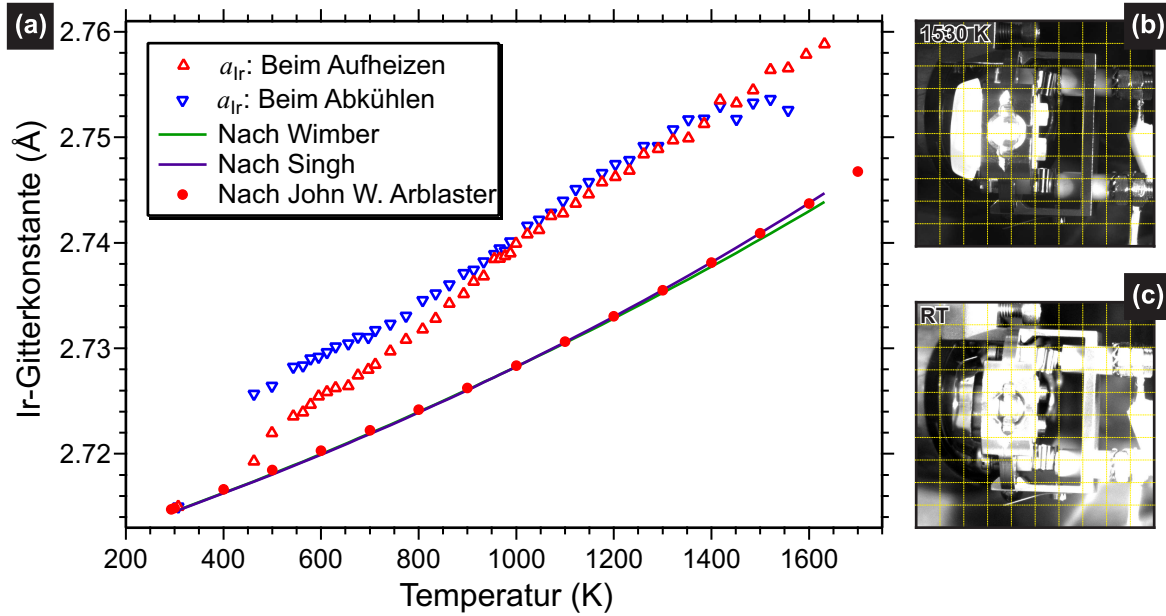


Abbildung 4.5: (a) Gitterkonstante von Ir(111) in Abhängigkeit von der Temperatur beim Abkühlen bzw. beim Aufheizen. Abweichung der gemessenen Gitterkonstante von der Theorie durch die Verschiebung der Position des Probenhalters. Die Aufnahme des Probenhalters (b) bei RT, und (c) bei 1200 K zeigen deutlich die Veränderung der Position des Probenhalters bei der Variation der Temperatur. Die theoretischen Werte stammen aus den Veröffentlichungen [77], [76], und [78].

4.3 Bestimmung der Gitterkonstante von Graphen

Um die Graphen-Gitterkonstante zu bestimmen, wurde die indirekte Methode verwendet, in der die Gitterkonstante von Ir und der Moiré-Abstand in die Moiré-Gleichung (Gleichung 1.54) eingesetzt werden. Dabei wird die Gleichung nach der gesuchten Gitterkonstante aufgelöst. Es darf der Winkel $\alpha = 0$ gesetzt werden, da die atomaren Reihen von Graphen und Iridium zueinander parallel sind:

$$a_{\text{Graphen}} = \frac{a_{\text{Moiré}} \cdot a_{\text{Ir}}}{a_{\text{Moiré}} + a_{\text{Ir}}}. \quad (4.5)$$

Hier sind a_{Ir} die über den Ausdehnungskoeffizienten berechnete Ir-Gitterkonstante, $a_{\text{Moiré}}$ der Moiré-Abstand und a_{Graphen} die Graphen-Gitterkonstante. Der Vorteil dieser

Methode gegenüber der direkten, wird durch die Fehlerrechnung der folgenden Gleichung erläutert:

$$\Delta a_{\text{Graphen}} = \frac{a_{\text{Ir}} (a_{\text{Moiré}} + a_{\text{Ir}}) - a_{\text{Moiré}} \cdot a_{\text{Ir}}}{(a_{\text{Moiré}} + a_{\text{Ir}})^2} \Delta a_{\text{Moiré}} \quad (4.6)$$

$$= \underbrace{\frac{a_{\text{Ir}}}{(a_{\text{Moiré}} + a_{\text{Ir}})}}_{\ll 1} \Delta a_{\text{Moiré}} - \underbrace{\frac{a_{\text{Moiré}} \cdot a_{\text{Ir}}}{(a_{\text{Moiré}} + a_{\text{Ir}})^2}}_{\ll 1} \Delta a_{\text{Moiré}} \quad (4.7)$$

$$= \kappa \cdot \Delta a_{\text{Moiré}}, \quad (4.8)$$

wobei $\kappa \ll 1$ ist. Für die direkte Methode liefert SPA-LEED im Allgemeinen den Fehler $\Delta a_{\text{Graphen}} = \Delta a_{\text{Moiré}}$. Im Vergleich dazu ist der Fehler $\Delta a_{\text{Graphen}}$ für die indirekte Methode also wesentlich geringer. Außerdem ist die Intensität der Moiré-Reflexe höher als die Intensität der Graphen-Hauptreflexe, sodass der Moiré-Spot bei hohen Temperaturen immer noch deutlich erkennbar ist. Da die Ir-Gitterkonstante theoretisch berechnet wird, genügt es, den Moiré-Abstand aus den Messdaten zu bestimmen.

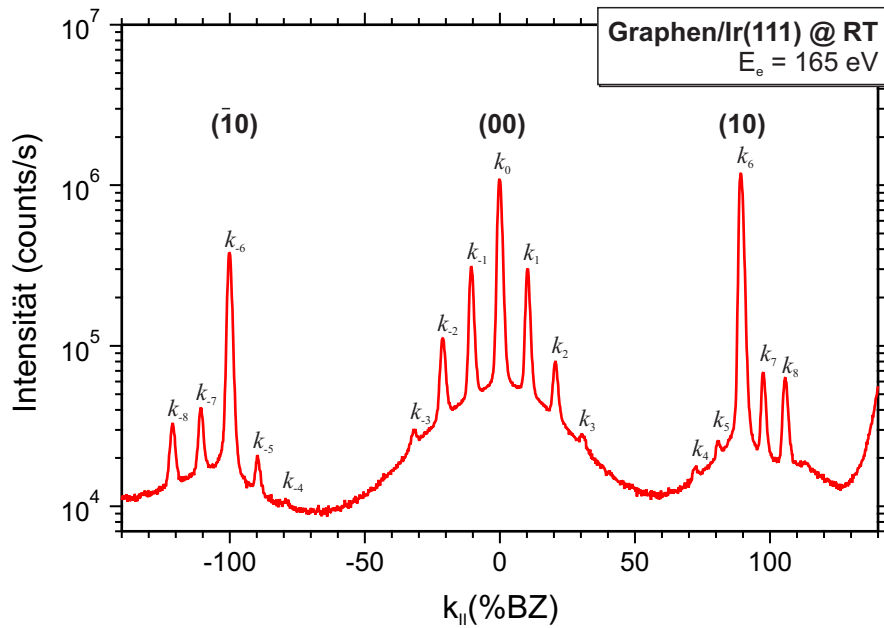


Abbildung 4.6: 1D-Profil entlang (10)- bis ($\bar{1}0$)-Reflexe. Das Profil wurde bei RT nach der Herstellung von Graphen auf Ir(111) aufgenommen. 100 % BZ entsprechen dem Abstand zwischen (00)- bis ($\bar{1}0$)-Spot.

Bei der Erklärung der Funktionsweise von SPA-LEED wurde gezeigt, dass die LEED-Bilder verzerrt sind. Außerdem ist diese Verzerrung nicht linear. Dies tritt insbesondere auf, wenn die Elektronen in den Randbereich des elektrostatischen Ablenkfeldes der Oktopolplatte gelangen. Die Reflexe in den LEED-Bildern spiegeln die Gitterkonstante,

Rekonstruktionen, den Moiré-Abstand, etc. wider, d.h. bekannte Abstände im Realraum. Um diese Abstände aus den LEED-Profilen abzulesen, sollen zwei Abstände im reziproken Raum verglichen werden, wobei einer davon bekannt sein muss. Wegen der Verzerrung im LEED-Bild sollten die Reflexe sehr nah beieinander und in der Mitte des Ablenkbereichs liegen. Dies gilt aber nicht für die Bestimmung des Moiré-Abstandes, denn dieser ist im reziproken Raum um fast das 10-fache kleiner als der Abstand vom (00)- bis zum ($\bar{1}0$)-Reflex (Abbildung 4.2 bzw. 4.3). Um die Abstände richtig auszuwerten, muss erst herausgefunden werden, wie die Bilder verzerrt sind, um sie dann zu “entzerren”. Dies geschieht folgendermaßen: Zuerst wird der Abstand Δk_n zwischen zwei benachbarten Reflexen k_n und k_{n+1} im 1D-Profil (Abbildung 4.6) gegen die Position des zu dem Abstand zugeordneten Spots k_n aufgetragen (Abbildung 4.7), denn dieser Abstand entspricht dem Moiré-Abstand im Realraum und bei den unverzerrten LEED-Bildern sollte er konstant bleiben. Bei den Reflexen, die links vom (00)-Reflex liegen, darf angenommen werden, dass das noch der Fall ist. Dagegen ist der Abstand der Reflexe, die sich rechts vom (00)-Reflex befinden umso kleiner, je weiter der Reflex vom (00)-Reflex entfernt ist. Der Grund für die Asymmetrie der Verzerrung ist, dass der (10)-Reflex am Rand liegt, wo die Nichtlinearität der Verzerrung große ist. Deshalb wurden bei der Bestimmung des Moiré-Abstandes und der Gitterkonstante von Ir und Graphen nur die Reflexe ausgewertet, die unter geringer Verzerrung leiden, die vom (00)-Reflex links liegenden Spots. Da das Ziel eine präzise Bestimmung der Graphen-Gitterkonstante ist, sollte sogar die kleine Verzerrung berücksichtigt werden. Dabei wurden die Werte mit einem Polynom angefitet (blaue Kurve in Abbildung 4.7), denn die Verzerrungen können durch parabolische Entzerrungen ausgeglichen werden. Der Scheitelpunkt der Parabel ist von $k_{\parallel} = 0$ verschoben. Dies kann daran liegen, dass die Probe leicht um ihre vertikale Achse gedreht ist. Die anderen beiden Fitkurven zeigen die Limitierung des Fits, aus denen sich der Fehler bei der Bestimmung der Verzerrung ergibt.

Da die Verzerrung bei dem (00)-Reflex bezüglich des anderen Reflexes als Null angenommen werden kann, lässt sich bei seiner Position in Abbildung 4.7 der ideale Wert Δk_{ideal} ablesen. In dieser Abbildung ist der Abstand Δk_n zu der Position k_n zugeordnet worden. Die Stelle von Δk_{ideal} liegt folgerichtig in der Mitte der Positionen der Reflexe k_0 und k_{-1} . Bei einem unverzerrten Bild sind alle Abstände Δk_n gleich. Daher bildet sich bis zu der Position des ($\bar{1}0$)-Spots in der Abbildung ein Rechteck mit der Fläche $A_{\text{ideal}} = \Delta k_{\text{ideal}} \cdot k_{\bar{1}0}$, wie es in Abbildung 4.7 (grünes Rechteck) dargestellt ist. Im Vergleich zur Fläche unter der Fitkurve A_{verzerrt} ist diese Fläche kleiner (Differenz lila eingefärbt). Da es sich um eine Art von Fehlerfortpflanzung handelt, kann durch einen direkten Vergleich der Flächen A_{ideal} und A_{verzerrt} die Abweichung τ von dem

gemessenen $k_{\bar{1}0}$ berechnet werden:

$$\tau = \frac{A_{\text{verzerrt}} - A_{\text{ideal}}}{A_{\text{ideal}}}. \quad (4.9)$$

Aus diesen Überlegungen folgt, dass der gemessene Abstand $k_{\bar{1}0}$ vom (00)- bis zum ($\bar{1}0$)-Reflex um $(1,5 \pm 0,5)$ % von seinem wahren Wert abweicht. Durch die Korrektur der Verzerrung ist es mit den Gleichungen 4.4 und 4.5 möglich, den Moiré-Abstand bzw. die Graphen-Gitterkonstante beim Aufheizen und beim Abkühlen noch genauer zu bestimmen. Das Ergebnis davon ist in Abbildung 4.8 aufgetragen.

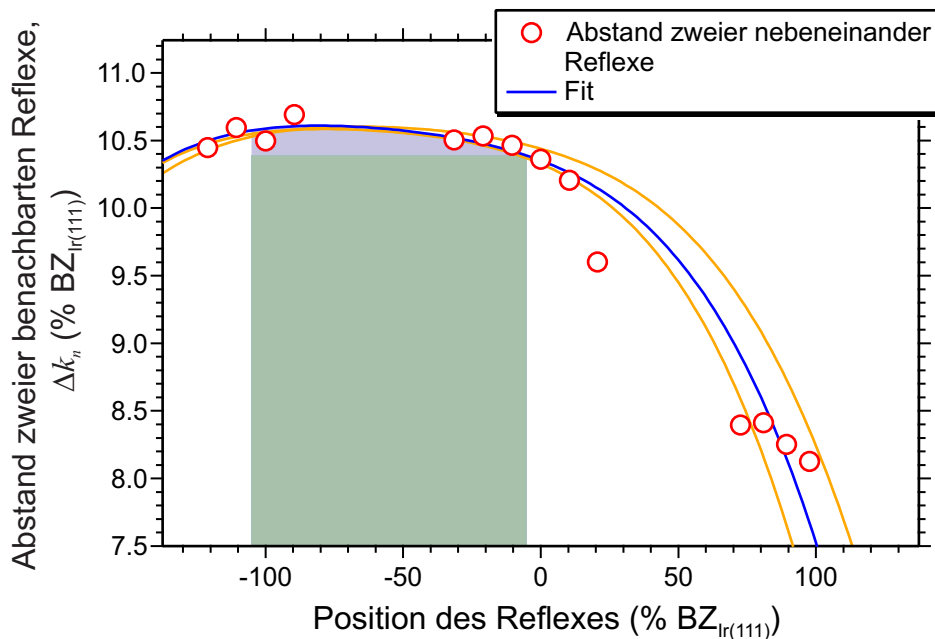


Abbildung 4.7: Abstand zwischen zwei nebeneinander liegenden Reflexe in Abhängigkeit von der Position des zugehörigen Spots im 1D-Profil. Dabei wurden alle Abstände in % BZ_{Ir(111)} berechnet.

Sowohl die Gitterkonstante als auch der Moiré-Abstand (Abbildung 4.8) zeigen einen klar erkennbaren Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur, so dass sie sich gut bis $T \lesssim 1300$ K verfolgen lassen. Bei $T \gtrsim 1300$ K streuen die Werte stark. Dies liegt daran, dass die Intensität der Moiré-Reflexe bei höheren Temperaturen sehr niedrig ist und dass damit die Reflexe, wegen des Einflusses des Untergrundes und Rauschens, schwer anfitzbar sind. Wegen des Debye-Waller-Effektes sind der Untergrund und das Rauschen besonders bei hohen Temperaturen dominant (Abschnitt 1.3). Die Graphen-Gitterkonstante verhält sich beim Abkühlen anders als beim Aufheizen des Substrats. Der Grund für die zu beobachtende Hysterese wird im nächsten Abschnitt behandelt.

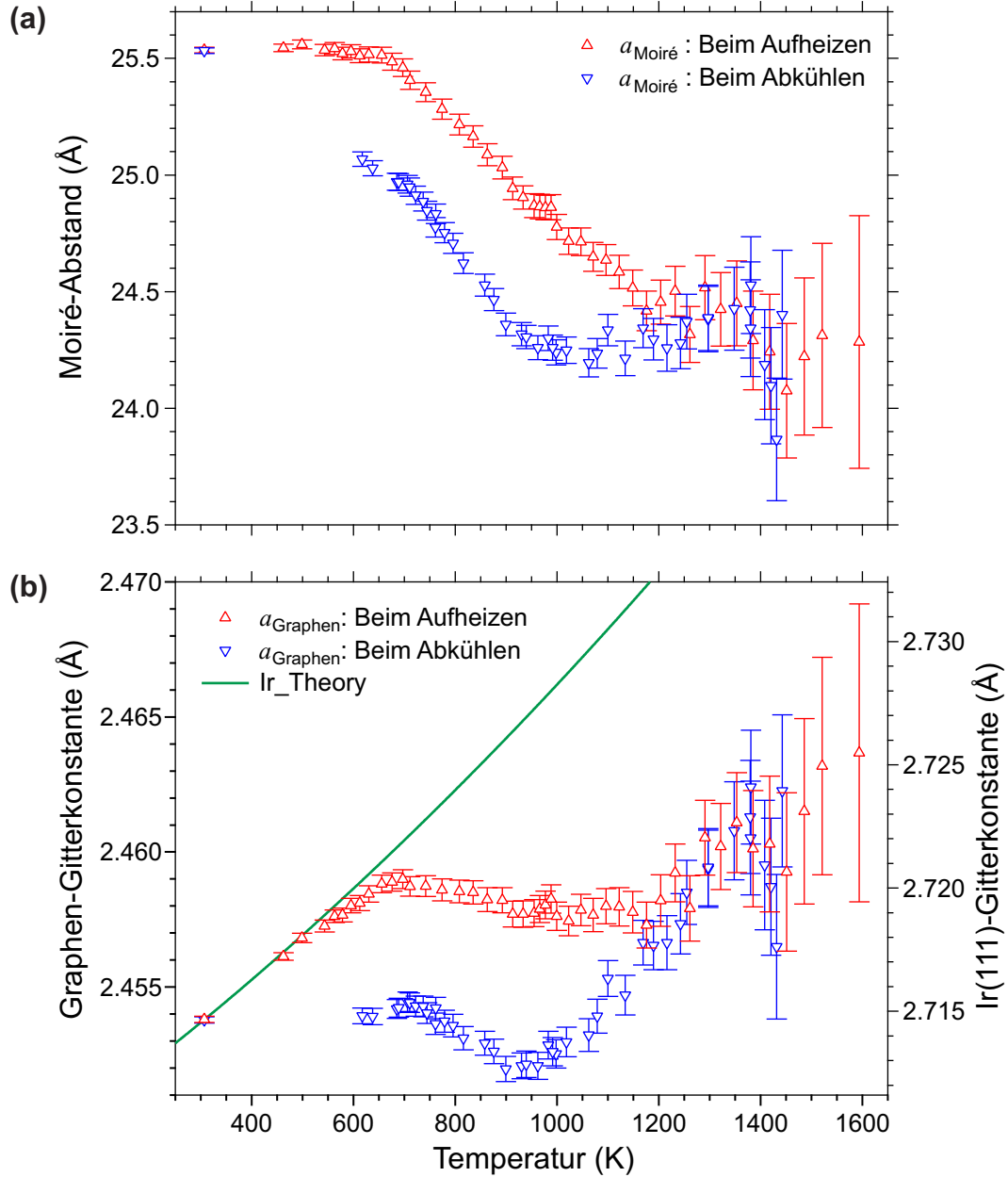


Abbildung 4.8: (a) Moiré-Abstand in Abhängigkeit von der Temperatur beim Abkühlen bzw. beim Aufheizen. Die Daten wurden durch den Abstand zwischen dem (00)- und dem ersten Moiré-Reflex bestimmt, der mit dem Ir(111)-Reflex kalibriert wurde. (b) Änderung der Graphen-Gitterkonstante beim Abkühlen bzw. beim Aufheizen. Die Gitterkonstante wurde durch die Moiré-Bedingung $\vec{k}_{\text{Moiré}} = \vec{k}_{\text{Graphen}} - \vec{k}_{\text{Ir}}$ bzw. $a_{\text{Graphen}} = \frac{a_{\text{Moiré}} \cdot a_{\text{Ir}}}{a_{\text{Moiré}} + a_{\text{Ir}}}$ bestimmt.

4.4 Diskussion

In Abbildung 4.9 ist die Graphen-Gitterkonstante $a_{\text{Graphen}}(T)$ beim Abkühlen bzw. Aufheizen mit der Skala auf der linken Abszisse aufgetragen. Die grüne durchgezogene Kurve in Abbildung 4.9 zeigt die Änderung der Ir-Gitterkonstante $a_{\text{Ir}}(T)$ aus der Literatur [76, 75, 77] mit der Skala auf der rechten Abszisse. Die linke Abszisse ist mit der rechten Abszisse so skaliert, dass die Ir- und die Graphen-Gitterkonstante bei RT aufeinander zu liegen kommen. Die Variation der Werte von der RT entspricht die relative Änderung $\varepsilon = (a_0(T) - a_0(300\text{ K})) / a_0(300\text{ K})$ der Gitterkonstante. Dies ist durch eine zusätzliche Abszisse links dargestellt, welche für $a_{\text{Graphen}}(T)$ und $a_{\text{Ir}}(T)$ gilt. Die grün gestrichelten Linien stellen die Verschiebung von $a_{\text{Ir}}(T)$ um $\varepsilon = -0,25\%$ bzw. $\varepsilon = -0,55\%$ dar.

Zur Erklärung der Hysterese starten wir bei 1442 K. Bei dieser Temperatur beträgt die Graphen-Gitterkonstante 2,4623 Å. Diese entspricht der Gitterkonstante von Graphit bei 1442 K mit einer Abweichung von 0,01 %. Da die Abweichung im Rahmen der Messgenauigkeit liegt, kann daraus geschlossen werden, dass das Graphen bei 1442 K mit der Graphit-Gitterkonstante aufwächst.

Beim Abkühlen der Probe nimmt die Graphen-Gitterkonstante bis zu einer Temperatur von 962 K ab. Der Verlauf ähnelt dem vom Iridium. Bei 962 K hat sich im Graphen eine Druckverspannung $\varepsilon = -0.36\%$ aufgebaut und erreicht dabei ein globales Minimum. Ab 962 K nimmt die Graphen-Gitterkonstante bis zu einer Temperatur von 710 K wieder zu, während $a_{\text{Ir}}(T)$ noch schrumpft. Bis 710 K ist die Graphen-Gitterkonstante um 0.002 Å expandiert. Während des weiteren Abkühlens bis RT zeigt die Graphen-Gitterkonstante kaum eine Änderung. Diese Schicht verbleibt bei einer Verspannung von 0,25 %.

Beim darauf folgenden Aufheizen der Probe zeigt Graphen ein anderes Verhalten als beim Abkühlen. Erst folgt die Graphen-Gitterkonstante während des Aufheizens von RT bis 650 K der Expansion von Ir, dann bleibt die Graphen-Gitterkonstante beim weiteren Aufheizen bis 1200 K fast konstant. Die leichte Abnahme der Graphen-Gitterkonstante zwischen 650 K und 1200 K lässt sich so interpretieren, dass leichte systematische Fehler in der Temperaturmessung zu einer Scherung der Kurve in Abbildung 4.9 führt. Zum Schluss folgt die Graphen-Gitterkonstante ab 1200 K erneut der Expansion von Ir.

In einigen Temperaturbereichen hängt die Graphen-Gitterkonstante von dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Ir ab, sodass sie sich wie die Ir-Gitterkonstante verhält. Dabei baut sich im Graphen mit Änderung der Temperatur die Verspannung auf bzw. ab. Im mittleren Temperaturbereich ist eine Abweichung zu finden. Offenbar

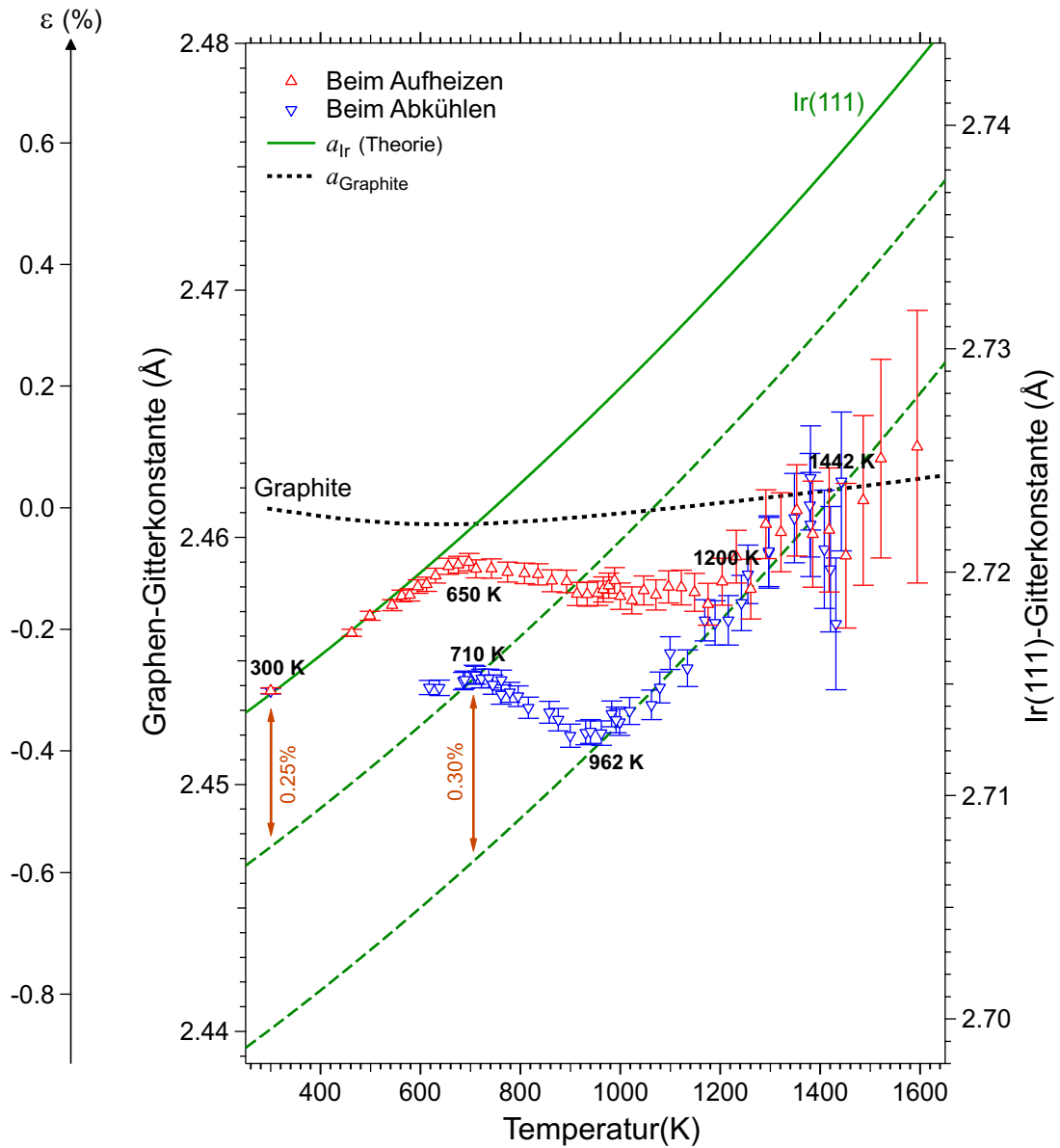


Abbildung 4.9: Änderung der Graphen-Gitterkonstante beim Abkühlen bzw. beim Aufheizen. Sowohl beim Abkühlen von 1442 K bis 962 K als auch beim Aufheizen von RT bis 697 K verhält sich die Graphen-Gitterkonstante wie die von Ir(111).

existiert ein Mechanismus, der dazu führt, dass Graphen einen Teil seiner Verspannung abbaut. Außerdem unterscheidet sich das Verhalten beim Abkühlen von dem Verhalten beim Erhitzen. Solch eine Hysterese ist ein Hinweis auf die Existenz einer Aktivierungsenergie zur Relaxation von Graphen. Die Beobachtung der Hysterese kann durch die wohlbekannte Faltenbildung in der Graphen-Schicht auf Metallen erklärt werden, wie in Abbildung 4.10 dargestellt ist. Durch das Abkühlen der Probe von 1442 K auf 962 K baut sich eine Druckverspannung $\varepsilon = -0,36\%$ auf, welche das Graphen zu einem metastabilen Zustand bringt. Bei 962 K hat das Graphen eine genügend hohe Druckverspannung aufgebaut, die zur Bildung von Falten führt. Dementsprechend beginnt Graphen sich lokal durch die Falten zu entspannen. Dass die Falten bei Temperaturen von ca 450 K unterhalb der Wachstumstemperatur entstehen, ist bereits aus LEEM-Messungen bekannt [79]. In unserem Fall liegt diese Temperatur bei ca. 570 K unterhalb der Wachstumstemperatur. Dies könnte daran liegen, dass der Abkühlprozess im Vergleich zu den LEEM-Messungen sehr langsam ist. Außerdem wurde im LEEM lokal die Entstehung der ersten Falte beobachtet, welches durch SPA-LEED nicht möglich ist, da eine mindest Verteilung von relaxierten Bereichen benötigt wird. Zwischen 962 K und 710 K bilden sich weitere Falten zur Relaxation des Graphens. Im Vergleich zur Graphit-Gitterkonstante bleibt das Graphen bei 710 K immer noch unter einer Druckverspannung $\varepsilon = -0,3\%$.

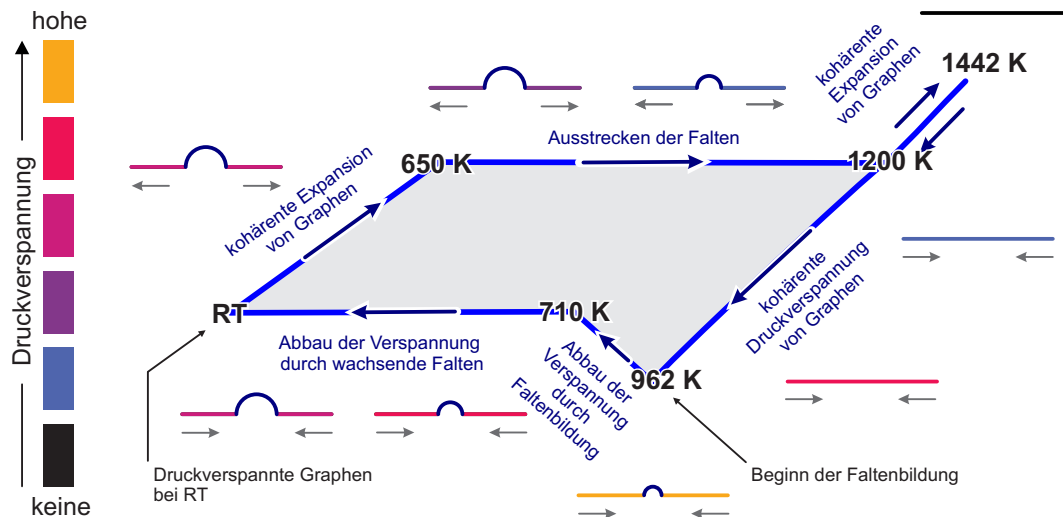


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Verspannung und Faltenbildung von Graphen auf Ir(111) während des Abkühlens bzw. Aufheizens (blaue Linie und blaue Pfeile). Die grauen Pfeile zeigen die Kompression / Expansion im Graphen durch die thermische Expansion/Kompression des Substrats.

Eine zusätzliche Druckspannung durch die Abnahme der Ir-Gitterkonstante beim Abkühlen bis zu RT führt dazu, dass die existierenden Falten wachsen. Deshalb bleibt die Verspannung zwischen 710 K und RT konstant. In diesem Temperaturbereich wird nicht nur die Entstehung neuer Falten begünstigt sondern es wird auch eine zusätzliche Energiebarriere zum Wachstum der Falten überwunden. Bei dem gesamten Abkühlprozess von 1442 K bis RT hat sich die Ir-Gitterkonstante um $\varepsilon_{\text{Ir}} = -0,88\%$ verändert, während die gesamte Änderung von a_{Graphen} nur $\varepsilon_{\text{Graphen}} = -0,33\%$ ist. $\varepsilon_{\text{Falten}} = -0,55\%$ der Verspannung wurde durch die Falten abgebaut ($\sim 2/3$ der Druckspannung), während $\sim 1/3$ der Druckspannung in der Graphen-Schicht verblieben ist.

Beim Aufheizen der Probe expandiert die Ir-Gitterkonstante und die Druckverspannung in den nicht gefalteten Bereichen von Graphen wird bei der Expansion mit Ir abgebaut. Daher ist keine Brechung der Bindung mit dem Substrat und kein Gleiten der Graphen-Schicht nötig und die Falten bleiben dabei unverändert. Das Aufheizen der Probe könnte sogar zum Aufbau einer Zugverspannung führen. Stattdessen ist in unserem Fall der Film ab 650 K fast konstant und relaxiert. Der Grund dafür ist, dass sich ab dieser Temperatur die Falten in Graphen anfangen zu strecken und zu verschwinden. Erst bei Temperaturen oberhalb von 1200 K dehnt sich das Graphen mit dem Iridium aus, nachdem alle Falten verschwunden sind. Bei Temperaturen oberhalb von 1442 K nähert sich die Graphen-Gitterkonstante mehr dem Verlauf der Graphit- als die Ir-Gitterkonstanten. Dies ist nur möglich, wenn sich das Graphen vom Substrat löst, und ohne die Van-der-Waals-Wechselwirkung auf dem Substrat gleitet. Daher könnte angenommen werden, dass das Graphen bei seiner Herstellung mit der Gitterkonstante von Graphit auf dem Substrat wächst.

Der Zusammenhang zwischen Verspannung und Faltenbildung lässt sich auch in der Abhängigkeit der HWB des Graphen-Reflexes von der Temperatur beim Abkühlen bzw. Aufheizen wie in Abbildung 4.11 verfolgen. Beim Aufheizen zeigt die HWB des Graphen-Reflexes im Temperaturbereich von RT bis 650 K ein Verhalten wie der Ir-Reflex: einen linearen Anstieg mit der Temperatur. Beim weiteren Aufheizen bis 1200 K nimmt die HWB des Graphen-Reflexes ab, während die HWB des Ir-Reflexes weiter steigt. Ab 1200 K nimmt die HWB des Graphen-Reflexes wieder zu. Das gleiche Verhalten ist auch beim Abkühlen zu erkennen. Da die Beschaffenheit der Oberfläche von Ir(111) mit der Temperatur unverändert bleibt, wird die Verbreiterung ihres Reflexes durch das Messinstrument verursacht wie z.B. Bewegung des Probenhalters oder die Streuung der Elektronen an den Phononen. Die Streuung der Daten bei hohen Temperaturen ist mit der schwachen Intensität der Reflexe und dem Rauschen der Profile zu begründen, welche das Anfitten beeinflussen. Bei hohen Temperaturen ist die Graphen-Schicht homogen verspannt. Daher zeigt die HWB des Graphen-Reflexes

nur die instrumentelle Verbreiterung. Während der Abkühlung im Temperaturbereich zwischen 962 K und 710 K nimmt die HWB aufgrund der inkohärenten Überlagerung von LEED-Spots aus den Bereichen mit unterschiedlicher Verspannung zu, welche in der Nähe und weit entfernt von den Falten liegen.

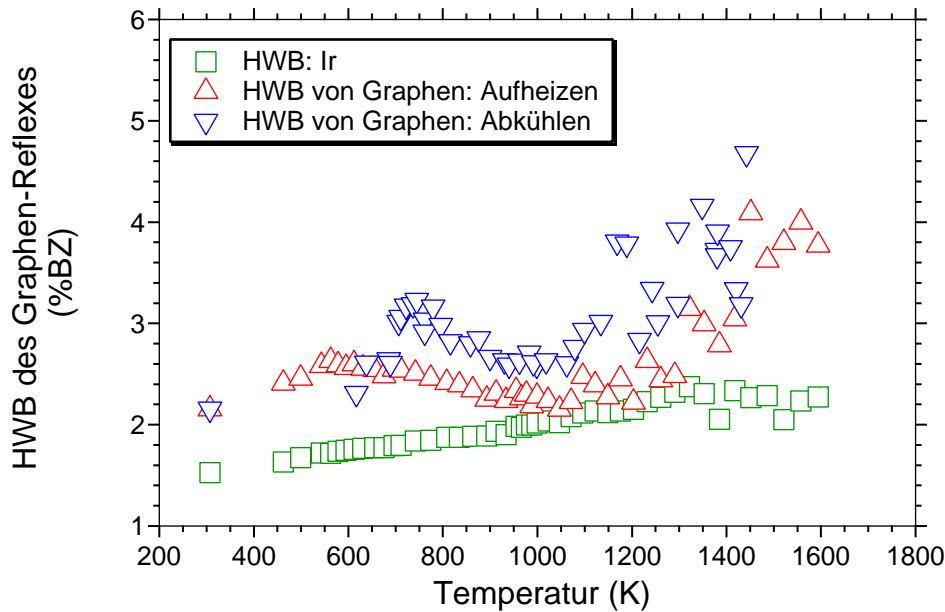


Abbildung 4.11: Halbwertsbreite des Graphen- und des Ir-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur beim Abkühlen bzw. Aufheizen

Unsere Daten zeigen, dass sich Graphen auf Ir etwa wie nasses Nylon (Stoff, aus dem Strumpfhosen hergestellt werden) auf einem Luftballon verhält. Der Stoff soll am Rand auf den Luftballon geklebt sein. Die Flüssigkeit zwischen Stoff und Ballon stellt in diesem Fall die schwache Bindung von Graphen zum Substrat dar. Die Wahl von Nylon erfolgt wegen des größeren Abstands des Gewebes. Beim Ablassen der Luft wird der Luftballon kleiner und der Stoff wird zusammengedrückt. Dabei gleitet der Stoff und baut erst eine Verspannung auf, die in der Kompression der Maschen im Gewebe untergebracht wird. Ab einer bestimmten Druckverspannung entspannt sich der Stoff, indem er Falten bildet. Bei weiterer Kompression wachsen die Falten sowohl beim Nylon als auch beim Graphen weiter. Damit ein solcher Mechanismus (Spannungsrelaxation) funktioniert, muss die Graphen-Schicht auf der Oberfläche des Substrats gleiten, was auf Grund der Van-der-Waals-Bindung wenig Energie benötigt. Beim erneuten Strecken des Stoffes wird erst die in den Maschen vorhandene Verspannung abgebaut. Im Fall von Graphen auf Iridium expandiert die Graphen-Schicht mit dem Iridium. Dies ist möglich, ohne dass Graphen gleitet. Dann werden die Falten geglättet. Nachdem die

Falten zum Schluss verschwinden, kann sich das Graphen mit dem Substrat ausdehnen, und es baut sich eine Zugverspannung auf.

4.5 Debye-Waller-Effekt

Aus den Aufnahmen der 1D-Profile gegen die Temperatur lassen sich neben der Änderung der Gitterkonstante auch Aussagen über die Intensität der Reflexe mit der Temperatur wie zum Beispiel die Debye-Temperatur (Abschnitt 1.3) treffen. Dabei soll von der Intensität der Untergrund abgezogen werden und die Intensität über die bei RT normiert werden. Die Abhängigkeit der normierten Intensität des (00)-, (10)-, Moiré- und Graphen-Reflexes ist in Abbildung 4.12 aufgetragen. Im untersuchten Temperaturbereich fällt die normierte Intensität der Reflexe in einer exponentiellen Skala linear ab. Ab 745 K ist der Abfall bei den (00)-, (10)- und Moiré-Reflex steiler. Dies ist aber bei dem Graphen-Reflex bei einer Temperatur von etwa 1000 K ebenso zu finden. Der Verlauf der normierten Intensität beim Abkühlen ist für alle Reflexe mit dem Verlauf beim Aufheizen identisch. Da es sich um eine exponentielle Skala handelt, lässt sich an diesem linearen Verlauf ein Debye-Modell anfitten (Abbildung 4.12):

$$\frac{I(T)}{I(\text{RT})} = A \cdot \exp(-\gamma \cdot T). \quad (4.10)$$

Dabei ist $I(T)$ die Intensität des Reflexes, $I(\text{RT})$ die Intensität des Reflexes bei RT und γ die Steigung. Es handelt sich beim Anfitten um zwei Steigungen. Daher wird die Steigung im Temperaturbereich bis 745 K für (00)-, (10)- und Moiré-Reflex bzw. bis 1000 K für den Graphen-Reflex mit γ_{T} und für den restlichen Bereich mit γ_{H} bezeichnet. Zur Bestimmung der Debye-Temperatur wird die Masse benötigt (Gleichung 1.79). Dies ist aber bei einem gekoppelten System wie Graphen auf Ir(111) nicht einfach. Aus diesem Grund wird die Debye-Temperatur so berechnet, als ob das System nur aus der Ir(111)-Oberfläche bestehen würde. Dies bedeutet, dass für die Masse von Ir-Atomen 192 verwendet wird. Analog wird die Berechnung für die Masse vom Kohlenstoffatom von 12 gemacht. In die Rechnung der Debye-Temperatur geht auch der vertikale Impulsbeitrag k_{\perp} ein (Gleichung 1.79). Da die Profile bei einer hohen Elektronenenergie aufgenommen werden, ist der vertikale Impulsbeitrag k_{\perp} um ein vielfaches größer als der parallele Impulsbeitrag k_{\parallel} . Daher wird angenommen, dass k_{\perp} identisch für alle Reflexe ist und dem des (00)-Reflexes entspricht.

Die aus der Steigung γ_{T} bzw. γ_{H} berechnete Debye-Temperatur ist in der Tabelle 4.13 zu finden. Im tiefen Temperaturbereich ergibt sich für die effektive Masse von Iridium bzw. Graphen der Mittelwert der Debye-Temperatur $\Theta_{\text{T}} = 270 \text{ K}$ bzw. $\Theta_{\text{T}} = 1081 \text{ K}$.

Die Debye-Temperatur von Iridium bei einer effektiven Masse von 192 stimmt mit dem Literaturwert ($\Theta = 285$ K) fast überein. Hingegen weicht die Debye-Temperatur von Graphen um etwa 490 K ab. Dies deutet darauf hin, dass das Graphen stark mit dem Substrat gekoppelt ist. Eine starke Kopplung fordert aber eine starke Bindung von Graphen mit dem Substrat. Dies ist bei Graphen auf Ir nicht der Fall, diese Bindung ist sehr schwach [80]. Der Debye-Waller-Effekt durch Ir lässt sich dadurch erklären, dass die Reflektion der Elektronen und ihr Impulsbeitrag an Iridium dominant ist, wie in Abbildung 4.14(a) dargestellt ist.

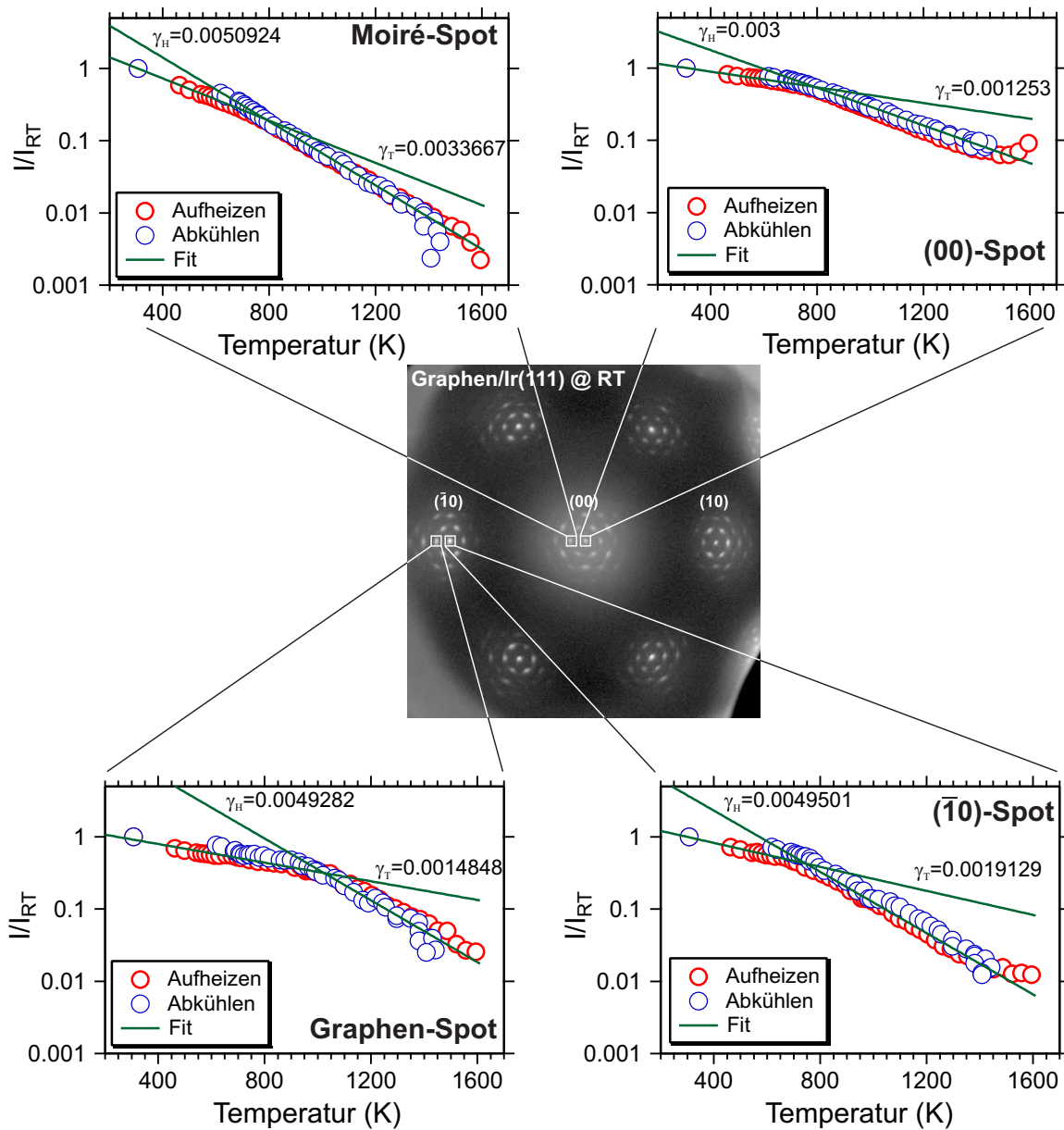


Abbildung 4.12: Relative Änderung der Intensität beim Abkühlen bzw. Aufheizen.

(a)	Spot	γ_T	γ_H	Θ_T (K)	Θ_H (K)
	(00)-Spot	0,001253	0,003	324	209
	Moiré-Spot	0,0033667	0,0050924	198	161
	Ir-Spot	0,0019129	0,0049501	262	161
	Graphen-Spot	0,0014848	0,0049282	297,5	163

(b)	Spot	γ_T	γ_H	Θ_T (K)	Θ_H (K)
	(00)-Spot	0,001253	0,003	1295,5	837
	Moiré-Spot	0,0033667	0,0050924	790	643
	Ir-Spot	0,0019129	0,0049501	1048,5	652
	Graphen-Spot	0,0014848	0,0049282	1190	653

Abbildung 4.13: Bestimmung der Debye-Temperatur aus der Steigung γ_T und γ_H als ob das System nur (a) aus Iridium (b) Graphen bestünde. Der Literaturwert für Iridium bzw. Graphen ist 285 K [81] bzw. 590 ± 30 K [82].

Im hohen Temperaturbereich erhält man analog mit der effektiven Masse von Iridium bzw. Graphen eine Debye-Temperatur $\Theta_H = 173,5$ K bzw. $\Theta_H = 696,25$ K. Dies weist darauf hin, dass der Debye-Waller-Effekt nicht mehr durch Ir bestimmt wird. Die durch die effektive Masse von Kohlenstoff berechnete Debye-Temperatur liegt 100 K über der Debye-Temperatur von Graphit. Dies könnte daran liegen, dass eine freie Lage Graphit eine höhere Debye-Temperatur als Multilagen-Graphit besitzt. Im Graphitkristall hängt die Schwingung der Lage an der Oberfläche schließlich von der Bindung mit der darunterliegenden Lage ab. Diese Bindung ist im Vergleich zu der Bindung mit dem Ir höher [83]. Daher wird der Debye-Waller-Effekt durch Graphen verursacht. Daraus folgt, dass die Reflektion der Elektronen und ihr Impulsbeitrag an der Oberfläche von Graphen (Abbildung 4.14(b)) dominant ist.

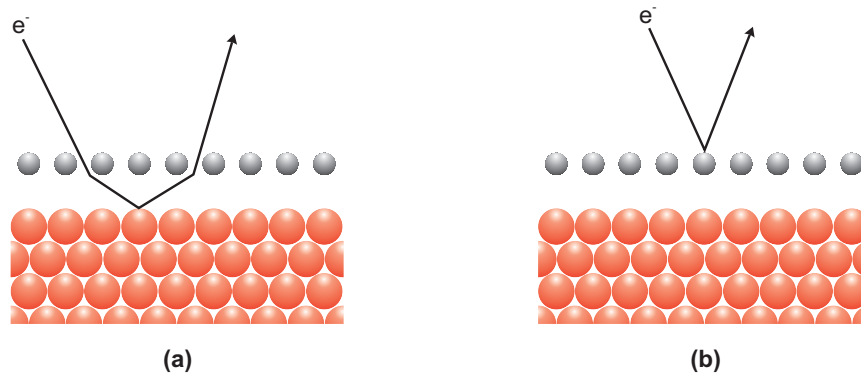


Abbildung 4.14: Streuung eines Elektrons an (a) Iridium und (b) Graphen.

Der Übergang des Debye-Waller-Effekts findet bei Temperaturen statt, bei denen die Falten entstehen bzw. verschwinden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Schwingung der Graphen-Lage mit der Faltenbildung und Verspannung des Films zusammenhängt. Vermutlich ist eine stark verspannte Schicht so starr, dass diese in der normalen Richtung der Oberfläche nicht mehr schwingt.

5 Kapitel 5

Verspannungsnachweis von Bi(111)-Filmen auf Si(001)

Bei heteroepitaktischen Systemen wächst der absorbierte Film häufig verspannt. Dies lässt sich zum Beispiel durch die Messung der Gitterkonstanten analysieren. Für solche Messungen ist die Beugungsmethode gut geeignet, denn sie gibt den Mittelwert der Gitterkonstanten in einem größeren Bereich an. Da die Qualität der Messung von der Auflösung der verwendeten Apparatur abhängt, sind Abweichungen der Oberflächengitterkonstanten im Vergleich zum relaxierten Wert nur oberhalb einer Mindeständerung ermittelbar. In diesem Kapitel wird eine neue Methode dargestellt, welche trotz der begrenzten Auflösung der Beugungsmethode (SPA-LEED), die Verspannung im System “Bi-Filme auf Si(001)” mit hoher Genauigkeit untersucht.

5.1 Untersuchte Materialsysteme

5.1.1 Die Si(001)-Ausgangsfläche

Silizium (Si) ist ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,12 eV bei 300 K, der in der Diamantstruktur kristallisiert. Das Gitter besteht aus zwei, um eine viertel Raumdiagonale verschobenen fcc-Gittern. Im Kristallgitter ist jedes Atom von vier äquidistanten nächsten Nachbarn umgeben, die an den Ecken eines Tetraeders liegen. Dabei ist die Bindungslänge zwischen den Atomen 2,35 Å. Daraus folgt eine Gitterkonstante von $a_{\text{Si}} = 5,43 \text{ Å}$ bei RT. Wird der Kristall entlang der Si(001)-Hauptebene geschnitten, so besitzen die Siliziumatome an der Oberfläche nur noch zwei Bindungspartner. Die anderen Bindungen, die “dangling bonds” genannt werden, bleiben frei. An der Oberfläche bildet sich so eine quadratische Anordnung von Siliziumatomen mit einem Abstand von 3,84 Å, wie in Abbildung 5.1(a) gezeigt. Da die “dangling bonds” energetisch ungünstig sind, verschieben sich je zwei Oberflächenatome aufeinander zu, und gehen zusätzliche Bindungen ein. Dies führt sowohl zur Absenkung der Freien Energie als auch zur Bildung eines Dimers [84]. Die Dimere sind so angeordnet, dass sich auf der Oberfläche Dimerreihen bilden. Damit entsteht eine (2×1)-Überstruktur

auf der Oberfläche (Abbildung 5.1(b)). Wegen der tetraedrischen Bindungsgeometrie der Siliziumatome wird die Dimerisierungsrichtung bzw. werden die Dimerreihen an jeder monoatomaren Stufe um 90° gedreht. Dadurch tritt auf einer gestuften Si(001)-Oberfläche zusätzlich die (1×2) -Überstruktur auf.

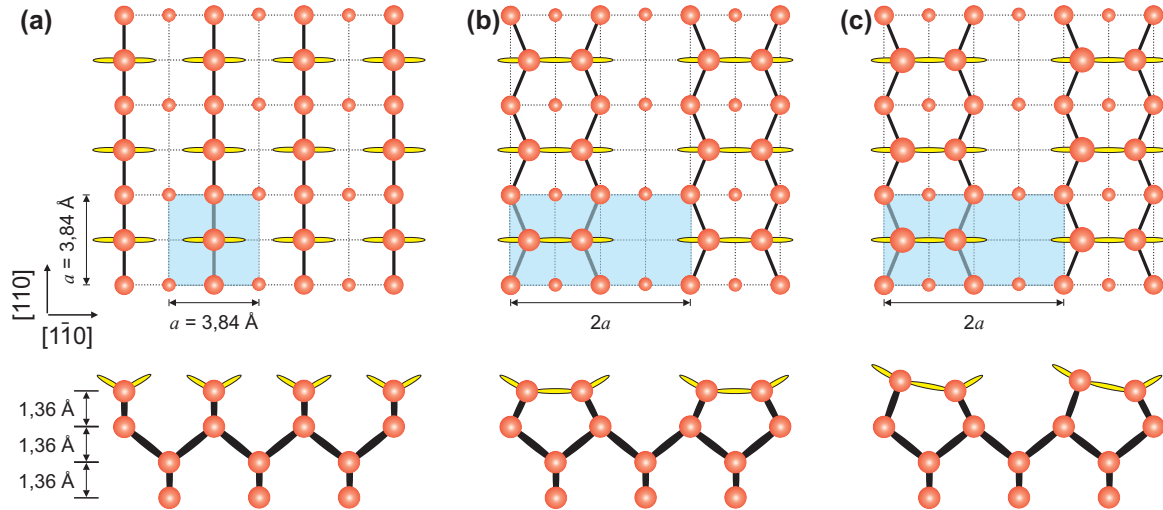


Abbildung 5.1: Seitenansicht und Aufsicht der Si(001)-Oberfläche: (a) ohne Überstruktur, (b) mit (2×1) -Überstruktur mit symmetrischen Dimeren und (c) mit asymmetrischen (gebuckelten) Dimeren.

Es ist aber energetisch günstiger, wenn das Dimer asymmetrisch liegt (gebuckelte Dimer). Dabei befindet sich ein Bindungspartner des Dimers tiefer als der andere (Abbildung 5.1(c)). Diese Anordnung der Atome lässt die Freie Energie um 0,2 eV sinken [85]. Die Atome innerhalb eines Dimers tauschen durch thermische Energie ihre vertikale Position andauernd. Daher ist diese asymmetrische Anordnung der Atome nur bei tiefer Temperatur beobachtbar. STM-Messungen zeigen bei RT nur die gemittelte Zustandsdichte des Dimers [86]. Falls zwei nebeneinander liegende Dimere zweier benachbarter Dimerreihen in der gleichen Richtung verkippt sind, ergibt sich eine 2-fach-Periodizität und damit die $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion (Abbildung 5.2(a)). Ist aber sowohl innerhalb einer Dimerreihe, als auch zwischen zwei nebeneinander liegenden Dimerreihen die Richtung der Verkipfung von benachbarten Dimeren unterschiedlich, bildet sich auf der Oberfläche in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung eine 4-fach-Periodizität bzw. die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion (Abbildung 5.2(b)). Auf einer gestuften Si(001)-Oberfläche ist zudem auch die $c(2 \times 4)$ -Überstruktur zu beobachten. Die $c(4 \times 2)$ -Periodizität wurde bei Temperaturen unterhalb von 200 K mit LEED [87, 88] und STM [86] beobachtet. Mit zunehmender Temperatur wird die $c(4 \times 2)$ ungeordnet und geht in die (2×1) -

Periodizität über [87]. Die $c(4 \times 2)$ ist zudem empfindlich auf Adsorbate, da solche die Überstruktur zerstören [89].

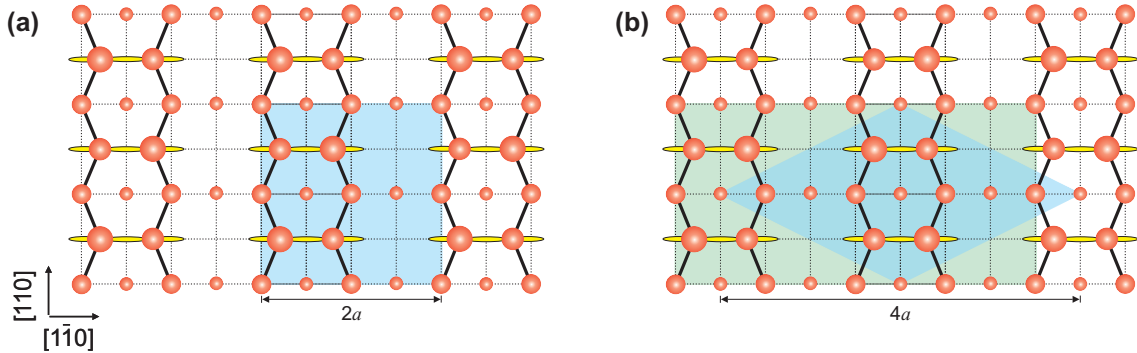


Abbildung 5.2: Si(001)-Oberfläche mit (a) $p(2 \times 2)$ - und (b) $c(4 \times 2)$ -Überstruktur.

5.1.1.1 Präparation der Si(001)-Oberfläche

Die verwendete Probe ($(35 \times 4) \text{ mm}^2$) wurde mit Hilfe eines Diamantschneiders aus einem Si(001)-Wafer (Dicke $500 \mu\text{m}$, Fehlneigung $< 0.2^\circ$) geschnitten. Zur Reinigung wurde sie vor dem Einbau in die UHV-Kammer mit Ethanol abgewischt. Nach dem Ausheizen der Kammer wurde die Probe mit dem Probenhalter über mehrere Stunden zum Ausgasen auf einer Temperatur von etwa 600°C gehalten. Um die Oxidschicht zu beseitigen, mit der die Oberfläche bedeckt ist, wurde die Probe für 5 s bei 1150°C erhitzt, dann rasch auf RT abgekühlt. Dieser Prozess zum Entfernen der Oxidschicht wird “Flashen” genannt und wird ebenfalls verwendet, um die Oberfläche von Adsorbaten bzw. Filmen zu befreien.

Das LEED-Bild (Abbildung 5.3(a)) zeigt wie erwartet das Beugungsbild einer quadratischen Struktur. Zusätzlich ist in der Mitte von je zwei Hauptreflexen ein Reflex zu sehen. Dies spiegelt die 2-fach-Periodizität wider. Da die $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion bei RT nicht beobachtbar ist, weist das LEED-Bild die Überlagerung zweier Beugungsbilder der (2×1) - und (1×2) -Überstruktur auf, die um 90° zueinander gedreht sind. Nach dem Abkühlen auf 150 K und kurzem Flashen, entstehen im LEED-Bild (Abbildung 5.3(b)) Reflexe, die bei einem Abstand von 25 % $\text{BZ}_{\text{Si}(001)}$ zu dem (2×1) -Reflex liegen. Dies deutet darauf hin, dass auf der Oberfläche die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion vorhanden ist. Die $c(4 \times 2)$ -Reflexe sind stark ausgeprägt, was zeigt, dass die Oberfläche durch diesen Reinigungsprozess weniger Defekte hat. Das LEED-Bild von dem von RT ausgehend geflashten Silizium (Abbildung 5.3(a)) zeigt an der Stelle der $c(4 \times 2)$ -Reflexe Streifen. Der Grund dafür ist, dass auch bei RT verkippte Dimere an Stufenkanten und an Defekten vorhanden sind [86].

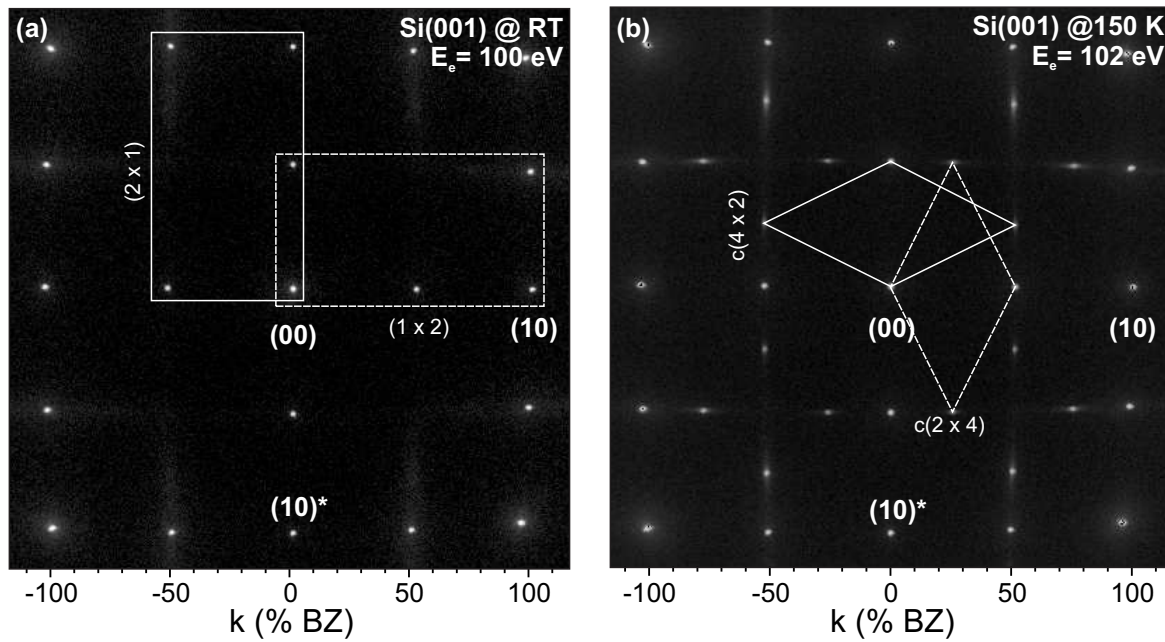


Abbildung 5.3: Beugungsbilder der Si(001)-Oberfläche: (a) mit (2×1) -Rekonstruktion bei RT ($E_e = 100$ eV) und (b) mit (4×2) -Rekonstruktion bei 150 K ($E_e = 102$ eV). Die LEED-Bilder sind in logarithmischer Grauskala dargestellt.

5.1.2 Bismut

Bismut (Bi) gehört zu der Familie der Halbmetalle und zeichnet sich mit seinen besonderen elektrischen Eigenschaften aus, welche sich aus der geringen Ladungsträgerkonzentration, den kleinen effektiven Massen m und einer stark anisotropen Fermi-Fläche ergeben [90, 91, 92]. Wegen seiner großen Fermiwellenlänge ($\lambda \sim 40$ nm) [93] und seiner großen mittleren freien Weglänge l , ist Bi ein guter Kandidat, um die Quanteneffekte der elektrischen Leitfähigkeit (QSE) in dünnen Filmen zu beobachten [94, 95]. Der kleine Wert von m und der große Wert von l führen zu einem großen Magnetowiderstand, welcher im Volumen von Bi [96], in Bi-Nanodrähten [96, 97] und dünnen Bi-Schichten [98] beobachtet wurde. Außerdem wandeln sich Bi-Filme von einem Halbmetall zu einem Halbleiter unter einer kritischen Dicke von 30 nm [99]. Epitaktische Bi-Filme wurden auf verschiedenen Substraten wie Glimmer [100], Si(111) [101, 102, 103] und Si(001) [104, 105, 49, 106, 107, 108, 50, 109, 110] mittels Molekularstrahlepitaxie [99, 111], Elektrolyse [112] und RF-Magnetron-Sputtern [113] aufgewachsen. Zusätzlich gibt es einige Untersuchungen über die Absorption von Submonolagen von Bi in Bezug auf die Rekonstruktionen [114, 115, 116, 117, 118].

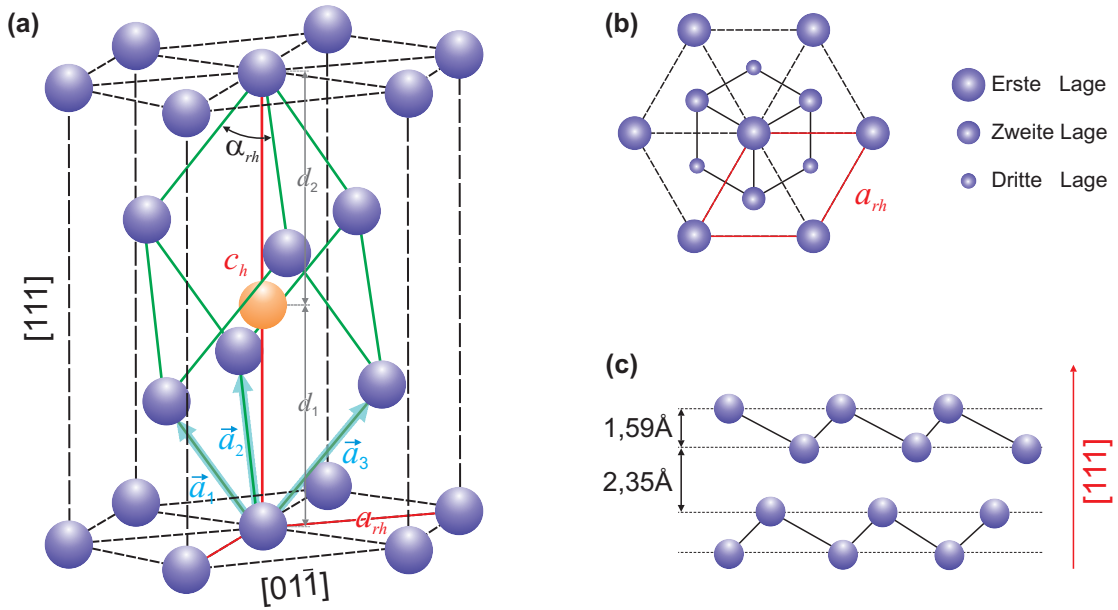


Abbildung 5.4: (a) Die rhomboedrische Kristallstruktur von Bismut (Grün). (b) Die Bi(111)-Oberfläche. (c) Atomare Lagenabstände.

Wie alle Halbmetalle der fünften Gruppe kristallisiert Bismut in einer rhomboedrischen Struktur. Um die Struktur zu verstehen wird ein kubisch raumzentriertes Gitter mit den Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 betrachtet, wobei $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = a_{rh}$ ist. Dieses Gitter wird dann entlang der Raumdiagonalen so gestreckt, dass der Winkel zwischen jedem Vektorpaar den Wert α_{rh} erreicht ($\alpha_{rh} = 57,19^\circ$ bei 4,2 K [119]), wie in Abbildung 5.4(a) dargestellt ist. Die Basis besteht aus zwei Atomen, wobei eines im Ursprung und das andere entlang der Raumdiagonalen bei einem Abstand d_1 liegt. Der Gesamtabstand zur nächsten Basis entlang der Raumdiagonalen ist c_h , wobei $c_h = d_1 + d_2$ ist ($c_h = 11,7967 \text{ \AA}$ bei 4,2 K [119]). Das Verhältnis d_1/d_2 beträgt bei Bismut 0,88 [92]. Daher wird die Kristallstruktur von Bi durch die Größen a_{rh} , α_{rh} und d_1/d_2 vollständig beschrieben. Die rhomboedrische Kristallstruktur von Bi lässt sich auch durch die hexagonale Struktur mit sechs Atomen pro Einheitszelle beschreiben. Das hexagonale Gitter wird durch die Vektoren $(\vec{a}_{h1}, \vec{a}_{h2}, \vec{a}_{h3})$ erzeugt, wobei

$$\begin{aligned}\vec{a}_{h1} &= \vec{a}_1 - \vec{a}_3 = \left(-\frac{1}{2}a_{rh}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_{rh}, 0 \right) \\ \vec{a}_{h2} &= \vec{a}_2 - \vec{a}_1 = (a_{rh}, 0, 0) \\ \vec{a}_{h3} &= \vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3 = (0, 0, c_h) \text{ ist.}\end{aligned}\tag{5.1}$$

Jedes Bismutatom besitzt drei benachbarte Atome und drei weitere, die jedoch einen leicht größeren Abstand haben. Dies führt zur Entstehung einer Bilage von Bi-Atomen,

die senkrecht zur [111]-Richtung steht (Abbildung 5.4(c)). Jedes Atom in einer Bilage besitzt kovalente Bindungen mit drei anderen Atomen. Die Bindungsenergie innerhalb einer Bilage ist größer als die Bindungsenergie zwischen zwei Bilagen.

Die Oberfläche von Bismut ist interessant, da sich ihre Eigenschaften von denen im Volumen unterscheiden. Sie ist wegen der Existenz der Oberflächenzustände metallischer Natur [120]. Wird der Kristall senkrecht zur [111]-Richtung geschnitten, so ergibt sich die (111)-Oberfläche (Abbildung 5.4(c)). Hier wurde angenommen, dass der Kristall mit einer Doppellage endet, da die kovalente Bindung die Bilage (BL) zusammenhält und es so nicht nötig ist, die Bindungen zu brechen. Dagegen müssen drei Bindungen gebrochen werden, um einen Schnitt innerhalb einer Bilage zu erhalten. Die Gitterkonstante der Bi(111)-Oberfläche beträgt 4,54 Å und der Abstand zwischen zwei Bilagen 2,35 Å bei RT [92]. Der Zwischenschichtabstand der Oberfläche relaxiert anders als der des Volumens. Experimentell wurde bei hohen Temperaturen gezeigt, dass der erste Zwischenlagenabstand temperaturabhängig ist, wobei der zweite nur eine leichte thermische Expansion zeigt. Bei tiefer Temperatur ist aber der Zwischenschichtabstand der Bilagen an der Oberfläche temperaturabhängig. Der Grund dafür ist die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Bilagen, die bei hohen Temperaturen verschwindet [120].

5.2 Herstellung von Bi(111)-Filmen auf Si(001)

Das Rezept zur Herstellung der Bi(111)-Filme besteht aus drei Schritten [49]. Zuerst werden 17 BL Bi auf Si(001) bei 150 K aufgedampft. Dann wird der Film bis 450 K erhitzt. Zum Schluss wird bei dieser hohen Temperatur zusätzliches Bi bis zur gewünschten Dicke aufgedampft. In diesem Abschnitt werden die einzelnen Schritte ausführlich dargestellt.

Vor dem Aufdampfen von Bi wurde die Probenoberfläche zunächst gereinigt. Dabei wurde sie sowohl ab RT als auch ab Tieftemperatur ($T=150$ K) geflasht, denn der Abkühlprozess dauert eine Weile (ca. 30 min) und Adsorbate könnten in dieser Zeit auf der Oberfläche haften bleiben. Dann wurde bei 150 K Bi mit einer Aufdampftrate von ca. 1 BL/min verdampft. Die Aufdampftrate wurde in 1 BL (1 BL = 3,94 Å) dargestellt, da Bi in Bilagen wächst [50]. Beim Aufdampfen wurde *in-situ* mit der externen Geometrie (Abschnitt 2.2.2) die Intensität des (00)-Spots in der Gegenphase-Bedingung aufgenommen, welche auf die Rauigkeit der Oberfläche empfindlich ist. Der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit des Verdampfens ist in Abbildung 5.5 aufgetragen. Nach dem Öffnen des “Shutters” und dem Durchlauf der Startphase des Wachstums ist der Film nach 319 s entsprechend 5,6 BL geschlossen [109] und die

Intensität des (00)-Reflexes fängt an zu oszillieren. Dies deutet darauf hin, dass der Film ab dieser Bedeckung Bilage für Bilage wächst. Diese Oszillationen wurden genutzt, um die Dicke des Films und damit den Verdampfer zu kalibrieren. Die Amplitude der Oszillation sinkt je dicker der Film aufgrund der Rauigkeit der Oberfläche wird.

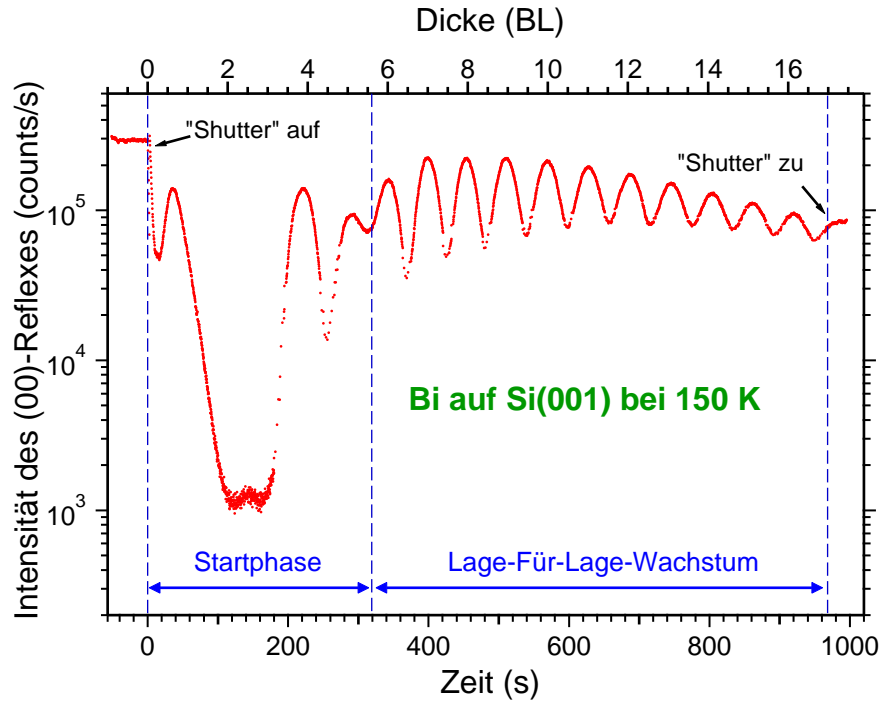


Abbildung 5.5: Intensität des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von der Verdampfungszeit. Ab 5,6 BL oszilliert die Intensität aufgrund des Bilage-für-Bilage-Wachstums.

Nach dem Aufdampfen eines 6,6 nm dicken Films wurde direkt bei 150 K ein Beugungsbild aufgenommen (Vergleich Abbildung 5.6(a)). Das LEED-Bild zeigt um den (00)-Spot zwölfzählige Hauptreflexe der ersten Ordnung, welche auf einem Kreis mit Abständen von 30° liegen. Der parallele Impulsbeitrag k_{\parallel} in den LEED-Bildern ist in Prozent der Brillouinzone (% BZ) der Si (001)-Oberfläche ausgedrückt, wobei 100 % BZ dem reziproken Gittervektor der Si (001)-Oberfläche entspricht, d.h. $2\pi/a_{\text{Si}(001)}$ mit $a_{\text{Si}(001)} = 3,84 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen dem (00)- und dem Hauptreflex erster Ordnung ist $3,88 \text{ \AA}$ und entspricht dem Reihenabstand ($d_{\text{Bi}(111)}$) von Bi(111) mit einer Verspannung $\varepsilon = -1,3\%$: $d_{\text{Bi}(111)} = a_{\text{Bi}(111)} \sin(60^\circ)$. Der Bi-Film wächst in [111]-Richtung des Bi-Kristalls, welcher eine Oberfläche mit einer hexagonalen Gitterstruktur aufweist. Wie im Fall von Ir(111) sind aber bei dieser Struktur 6-zählige Spots zu erwarten. Das 12-zählige LEED-Bild ist im Fall von Bi die Überlagerung von zwei 6-zähligen Beu-

gungsbildern, die um 90° zueinander gedreht sind. Der Grund dafür ist, dass sich das Wachstum von Bi nach den Dimerreihen des Si(001)-Substrats richtet [49].

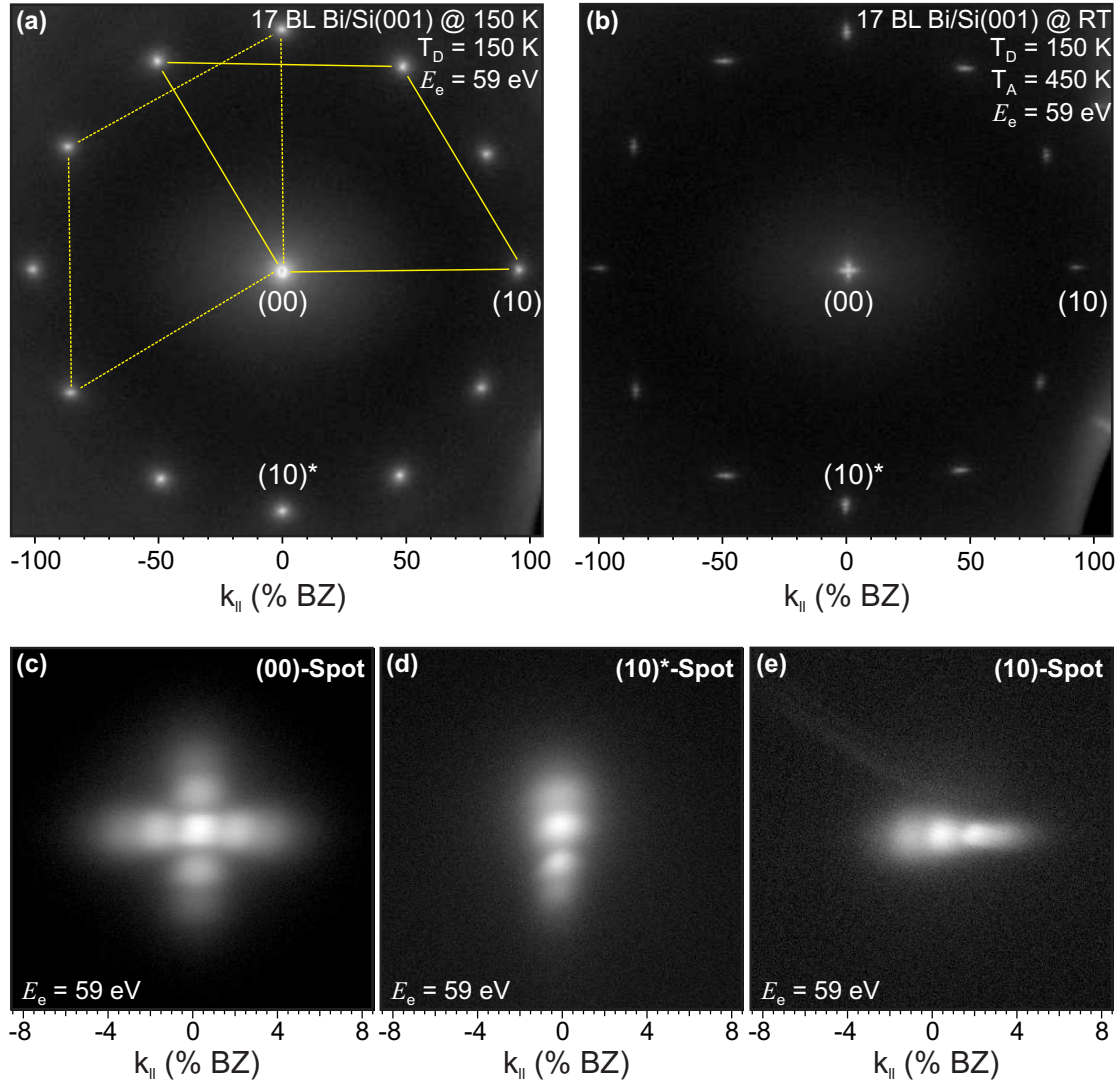


Abbildung 5.6: LEED-Bilder von einem Bi(111)-Film auf Si(001). Der Film wurde bei 150 K aufgedampft. (a) LEED-Aufnahme direkt nach dem Aufdampfen und (b) bei RT nach dem Ausheilen bis 450 K. Eine größere Aufnahme des (c) (00)-Spots, (d) (10)*-Spots, und (e) (10)-Spots. Alle LEED-Bilder sind in einer logarithmischen Grauskala dargestellt.

Nach dem Aufheizen des Bi(111)-Films bis 450 K sind die Reflexe im LEED-Bild entweder in der $[110]$ - oder $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung länglich geworden (Abbildung 5.6(b) und 5.9(c)). Außerdem scheint der (00)-Reflex in beide Richtungen in die Form eines Pluszeichens länglich geworden zu sein. Größere Aufnahmen von den Reflexen (Abbildung 5.6(c), (d), und (e)) zeigen, dass die Reflexe nicht länglich, sondern in Satelliten-Reflexe aufgespalten sind. Der Abstand zwischen den Reflexen ist gleich groß und beträgt 1,8 % BZ.

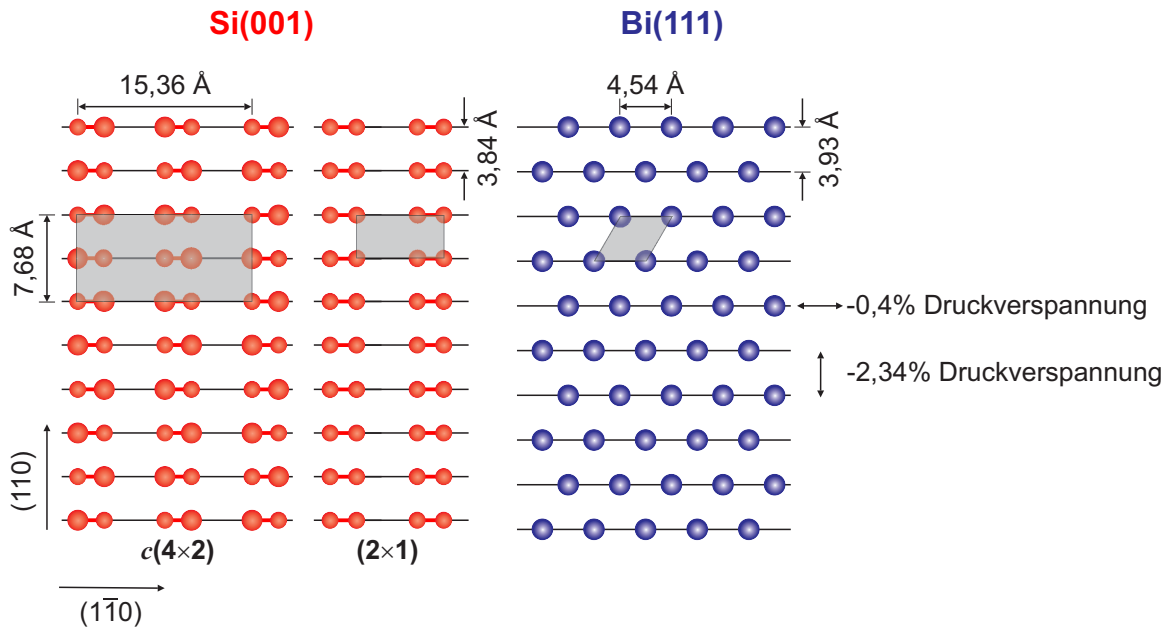


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Einrastbedingung von Bi(111) auf Si(001)

Die Ursache für die Entstehung der Satelliten-Reflexe ist eine Welligkeit an der Bi(111)-Oberfläche, welche eine Amplitude von $0,66 \text{ \AA}$ und eine Periodizität von $1,8 \%$ BZ im reziproken Raum bzw. 210 \AA im Realraum hat [107, 106]. Dadurch erhalten die gebeugten Elektronen eine zusätzliche Phasenverschiebung (Abbildung 5.8), die zur Aufspaltung der Reflexe führt [121]. Der Ursprung der Welligkeit an der Oberfläche ist, dass sich an der Grenzfläche zwischen Bi(111) und Si(001) ein Versetzungsnetzwerk ausbildet. Das Versetzungsnetzwerk ist die Folge der Gitteranpassung. Bei Wachstum von zwei Materialien mit verschiedenen Gitterkonstanten wie im Fall von Bi auf Si(001) passt sich die Gitterkonstante bzw. der Reihenabstand des adsorbierten Materials dem des Substrats an. Dabei wächst die absorbierte Schicht verspannt. Die Einrastbedingung der Bi-Atomreihen erfolgt wie in Abbildung 5.7 in $[110]$ -Richtung mit $-2,34 \%$ und in $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit $-0,4 \%$ Druckverspannung, was aber im Vergleich zur $[110]$ -Richtung vernachlässigbar ist. Zur Minimierung der Verspannungsenergie verschieben sich die Atome sowohl vertikal als auch lateral um subatomare Abstände, wie in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Dadurch verformt sich die Oberfläche und es bildet sich an der Grenzfläche eine periodische Anordnung von Fehlpassungsversetzungen, deren Lage mit dem Symbol “ \top ” in der Abbildung 5.8 markiert ist. Der Reihenabstand der Bi(111)-Oberfläche bei RT beträgt nach dem Ausheilen bis 450 K $3,93 \text{ \AA}$, was einer Bi(111)-Gitterkonstanten von $(4,55 \pm 0,02) \text{ \AA}$ entspricht. Im Vergleich zu dem Volumenwert ist die Gitterkonstante um 0% verspannt. Das heißt, dass die Bi(111)-Oberfläche bei dieser Dicke relaxiert ist.

Bei 450 K wurde auf dem Bi(111)-Film zusätzlich 19,4 nm Bi aufgedampft. Bei dieser Dicke zeigt das Beugungsbild (Abbildung 5.9(b)) nicht mehr längliche, sondern scharf ausgeprägte Reflexe, wie es bei einem Bi-Kristall zu erwarten ist. Dies weist darauf hin, dass die Welligkeit auf der Oberfläche nicht mehr vorhanden ist. LEED- bzw. STM-Messungen haben gezeigt, dass die Amplitude der Korrugation an der Bi(111)-Oberfläche nicht abrupt abnimmt, sondern sich mit der Dicke des Films verringert [122, 106]. Der Grund für das Verschwinden der Welligkeit mit zunehmender Dicke, ist die Überlagerung der Verzerrungsfelder an der Oberfläche, welche jede Versetzungen umgeben (Abbildung 5.8). Solche Bi(111)-Filme zeigen geringe Volumendefekte, eine glatte Oberfläche mit atomar flachen Terrassen größer als 100 nm und eine Rauigkeit von 0,6 nm auf einer 2,5 μm Längenskala [49, 108]. AFM-Bilder von Bi(111)-Schichten auf Si(001) zeigen Mikrometer große Kristallite, die zu ihren Nachbarn entweder um 90° oder 180° gedreht sind, was die Beobachtung von solchen LEED-Bildern widerspiegelt [49, 108].

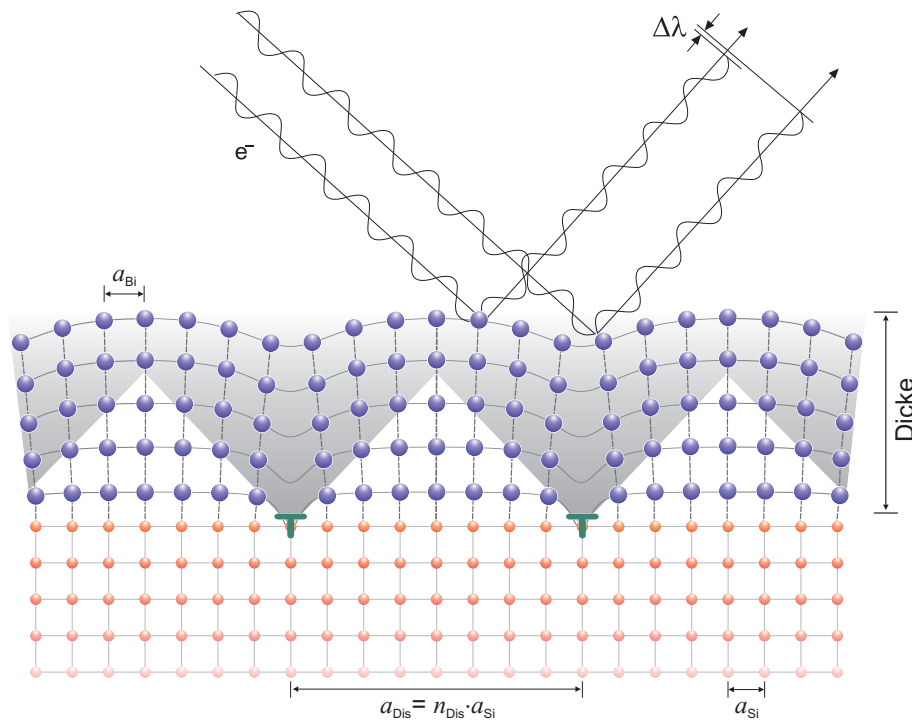


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Gitteranpassung des epitaktischen Wachstums von Bi auf Si(001). Abbau der Verspannung durch die Ausbildung von Versetzungen. Das Symbol “T” zeigt die Lage der Versetzung. Jede der Versetzungen ist mit einem Verzerrungsfeld umgeben (in Graustufen).

5.3 In-situ Beobachtung der Verspannung

Bei hohen Elektronenenergien (E_e) werden wegen einer größeren Ewald-Kugel in den LEED-Bildern höhere Ordnungen abgebildet (Abbildung 5.9). Die Intensität der Reflexe höherer Ordnung ist empfindlicher gegenüber der Temperatur wegen des Debye-Waller-Effektes. Deshalb sind sie bei Tieftemperatur besser zu beobachten. Solch eine LEED-Aufnahme von der Oberfläche des 26 nm Bi(111)-Films bei einer Elektronenenergie von 303 eV und einer Temperatur von 80 K ist in Abbildung 5.9(d) zu sehen. Dabei wurde die Probe zusätzlich um einige Grad um ihre Längsachse gedreht, um mehr Reflexe zu erfassen. Daher liegt der (00)-Reflex nicht in der Mitte des Beugungsbildes. Werden die Reflexe vierter Ordnung im LEED-Bild betrachtet, dann fällt auf, dass bei einem Abstand von $(n \times 30^\circ) \pm 15^\circ$ ($n \in \mathbf{N}$) zwei Reflexe nah beieinander sind, sodass sie ein Paar bilden. Die Paare sind in Abbildung 5.9 durch weiße bzw. gelbe Kreise markiert. Der Abstand innerhalb eines Paares ist bei allen Paaren identisch. Wird aber dieses Beugungsbild mit dem vom 6,6 nm Bi(111)-Film (Abbildung 5.9(c)) verglichen, ist deutlich zu sehen, dass sich der Abstand zwischen zwei Reflexen innerhalb eines Paares verändert hat. Die Reflexe bei einem Abstand von $(45^\circ + (n \times 60^\circ))$ (45° -Reflexpaar: mit den gelben Kreisen markiert) sind zueinander verschoben. Dagegen haben sich die Reflexe bei einem Abstand von $(15^\circ + (n \times 60^\circ))$ (15° -Reflexpaar: mit den weißen Kreisen markiert) voneinander entfernt. Der Effekt ist aber bei dem 4,3 nm-Bi(111)-Film (Abbildung 5.9(b)) mehr ausgeprägt. Dieser Film wurde wie der 6,6 nm-Film aufgewachsen und weist, ermittelt durch die Bestimmung der Gitterkonstante aus dem Abstand zwischen dem (00)- und dem (10)-Reflex, eine Verspannung von 1,95 % auf. Um zu verstehen, wie die Bewegung zustande kommt, folgt an dieser Stelle eine theoretische Betrachtung.

5.3.1 Theoretische Überlegung

Die Verschiebung der Hauptreflexe vierter Ordnung lässt sich durch das Nachbilden des LEED-Bildes des relaxierten bzw. verspannten Bi(111)-Films erklären, da sich die dünnen Filme von den dickeren hinsichtlich der Verspannung unterscheiden. Wegen der anisotropen Verspannung der Bi(111)-Filme auf Si(001) soll der Reihenabstand der Bi-Atome in [110]-Richtung um -2,34 % reduziert sein, was die höchstmögliche Verspannung im Fall von Bi auf Si(001) darstellt. Außerdem soll berücksichtigt werden, dass die Bi(111)-Filme aus zwei Domänen bestehen, die um 90° zueinander gedreht sind. Dies entspricht der Überlagerung von zwei Beugungsbildern der hexagonalen (111)-Struktur, welche in Abbildung 5.10 durch verschiedene Farben (blau und rot) unterschieden werden. Die simulierten LEED-Bilder (Abbildung 5.10) zeigen deutlich den Effekt mit der

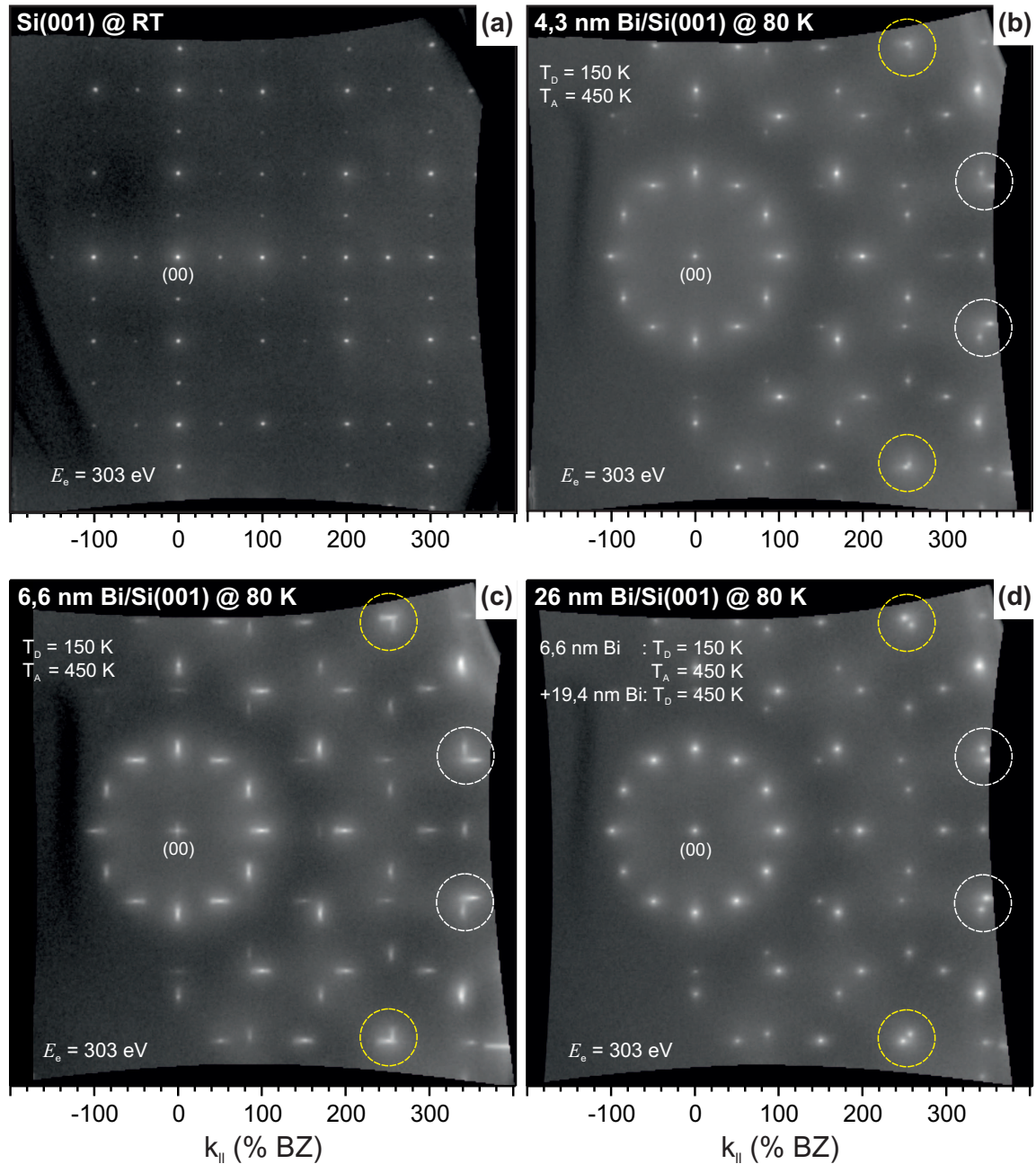


Abbildung 5.9: (a) Beugungsbild der Si(001)-Oberfläche bei RT. (b) LEED-Bild des 4,3 nm bzw. (c) 6,6 nm Bi(111)-Films bei 80 K. Der Film wurde bei 150 K aufgewachsen und bis 450 K ausgeheilt. (d) Beugungsbild des 26 nm Bi(111)-Films bei 80 K nach dem Aufdampfen von 19,4 nm Bi auf den 6,6 nm Bi-Film bei 450 K. Die LEED-Bilder sind in einer logarithmischen Grauskala dargestellt.

Bewegung der Reflexe. Wie bei den gemessenen Bildern sind die Reflexe beim 45° -Reflexpaar zueinander verschoben und beim 15° -Reflexpaar voneinander entfernt. Damit lässt sich die Verspannung für die Änderung des Abstands zwischen den Reflexen innerhalb eines Reflexpaares der vierten Ordnung begründen. Die Beobachtung der Be-

wegung der Reflexe ist besonders bei den Hauptreflexen vierter Ordnung sichtbar, da jedes Reflexpaar aus Reflexen beider Domänen besteht (Abbildung 5.10).

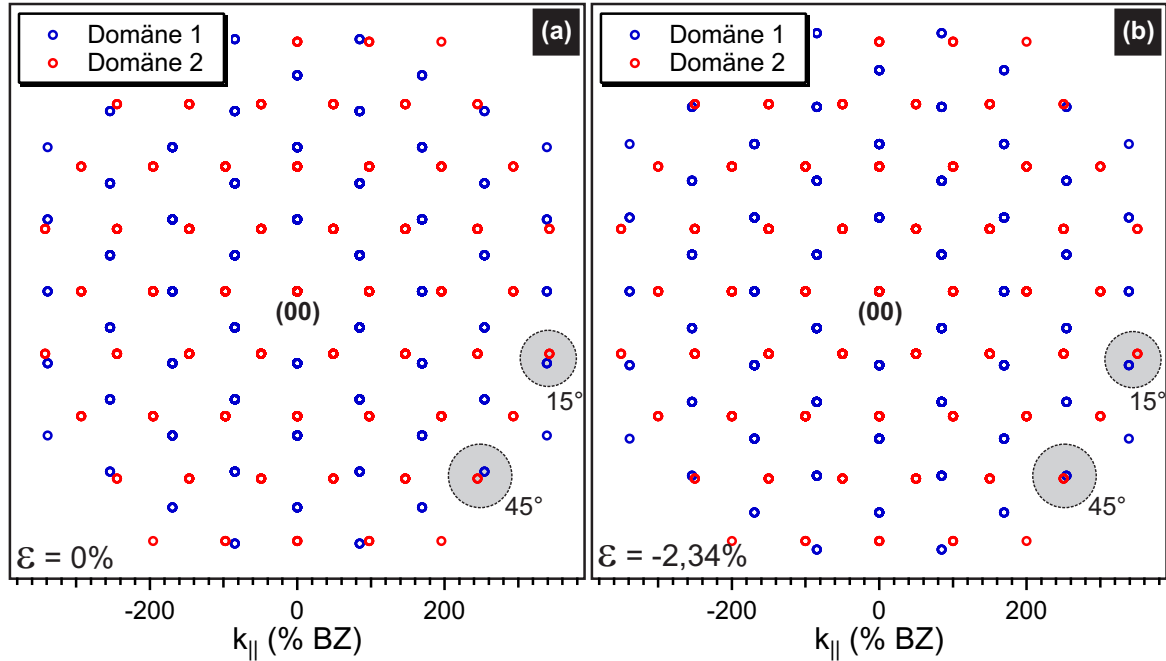


Abbildung 5.10: Simulierte Beugungsbilder bei 80 K für einen Bi(111)-Film auf Si(001) mit einer anisotropen Verspannung (a) $\varepsilon = 0\%$ bzw. (b) $\varepsilon = -2,34\%$. Die Domänen lassen sich hier durch die Farben rot und blau unterscheiden.

Wie sich der Abstand der Reflexe innerhalb eines Reflexpaares mit der Verspannung des Films ändert, ist in Abbildung 5.11 aufgetragen. Dabei wurde mit dem Reihenabstand bzw. der Gitterkonstanten von Si(001) ($d_{\text{Si}(001)} = 3,839 \text{ \AA}$) bei 80 K entsprechend der höchstmöglichen Verspannung gestartet. Dann wurde sie bis $3,9275 \text{ \AA}$ variiert, welche den Reihenabstand vom relaxierten Bi(111)-Film bei 80 K darstellt. Bei jedem Reihenabstand wurde durch Vektorrechnung der Abstand innerhalb eines Reflexpaares bestimmt. Wie in Abbildung 5.11 zu sehen ist, sinkt der Abstand des 15°-Reflexpaares mit der zunehmenden Relaxation linear ab und zwar von 19 % BZ bis zu dem Endwert von 13,552 % BZ. Der Abstand des 45°-Reflexpaares nimmt hingegen linear zu. Die Änderung ist aber steiler als bei dem 15°-Reflexpaar (von 5,6 % BZ bis zu dem Endwert von 13,552 % BZ). Daher ist es vorteilhaft das 45°-Paar für die Bestimmung der Verspannung zu verwenden. Außerdem bietet der Abstand des Reflexpaares vierter Ordnung gegenüber der direkten Methode einen potentiellen Auflösungsvorteil, denn die reziproke Gitterkonstante zeigt über den gesamten Verlauf nur eine sehr geringe relative Veränderung (100 % BZ bis 97,71 % BZ). Sogar eine Verspannung von nur

-0,5 % führt für das 45°-Reflexpaar zu einem absoluten Abstand von nur 12 % BZ, was somit erst 87 % des Abstandes bei völliger Relaxation entspricht. Das Auflösungs-limit ist damit noch nicht erreicht. Daher lässt sich auch erklären, warum es schien, als ob der 6,6 nm dicke Film durch die Messung der reziproken Gitterkonstante relaxiert wäre [49]. Als Schlussfolgerung kann die Bestimmung des Abstandes des Reflexpaares vierter Ordnung (45°-Spots) als Lupe und neue Methode zur besseren Untersuchung der Verspannung mittels Beugung bezeichnet werden. Diese Verfahrensweise kann auf Systeme mit anisotroper Verspannung ausgeweitet werden und ist nicht speziell auf das Materialsystem Bi(111)-Filme auf Si(001) beschränkt.

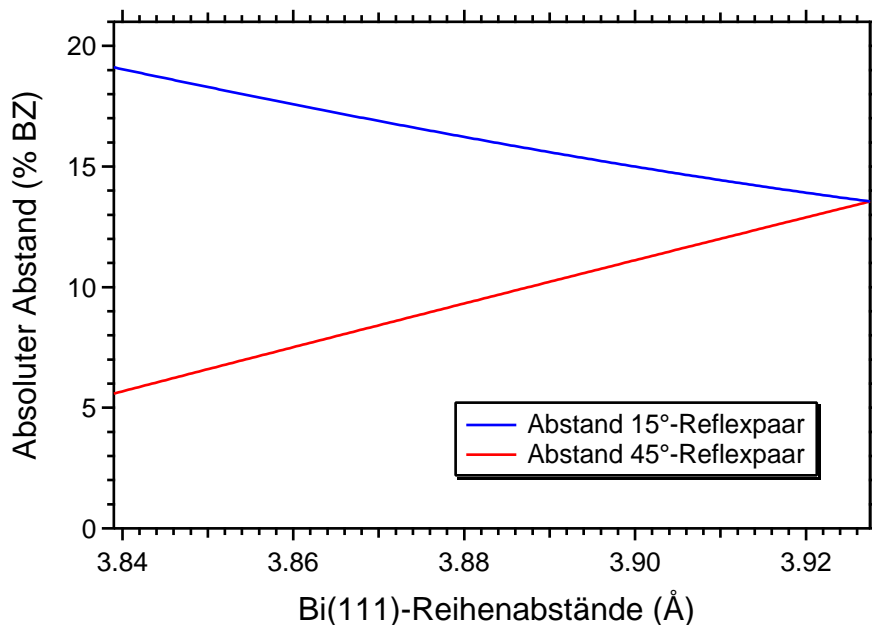


Abbildung 5.11: Abstand zwischen den Reflexen innerhalb eines Reflexpaares in Abhängigkeit des Bi(111)-Reihenabstandes mit einer zunehmenden Relaxation (blaue Kurve: 15°-Paar und rote Kurve: 45°-Paar). Bei dem relaxierten Bi(111)-Film sind die Abstände identisch ($a_{\text{Bi}} = 3,9275 \text{ Å}$ bei 80 K). Die Abstandänderung der 45°-Paar ist ausgeprägter.

5.3.2 Experimenteller Nachweis der Verspannung

Zur Verfolgung der Relaxation des Bi(111)-Films auf Si(001) wurde erst die 6,6 nm dicke Bi-Schicht vorbereitet. Dabei wurde 6,6 nm Bi bei 150 K auf Si(001) aufgedampft und danach bis 450 K aufgeheizt, wie es schon von der Herstellung der Bi(111)-Filme (Abschnitt 5.2) bekannt ist. Dann wurde die Probe bis 80 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden Beugungsbilder aufgenommen: Erst in einem größtmöglichen Bereich, wie in Abschnitt 5.2 bei der Abbildung 5.9 gezeigt wurde. Dann wurden Großaufnahmen von dem 45°- und 15°-Paar gemacht, denn wegen der SPA-LEED-Software sind die größtmöglichen Beugungsbilder auf nur (400×400) -Pixel begrenzt. Diese Auflösung ist jedoch nur in "Nahaufnahmen" zur Bestimmung der Position der Reflexe ausreichend. Bei 450 K wurde zusätzlich Bi in Schritten aufgedampft, sodass sich die Dicke des Films von 6,6 auf 26 nm erhöht. Bei jedem Schritt wurde der gleiche Prozess (LEED-Aufnahme bei 80 K) wie bei dem 6,6 nm dicken Film wiederholt.

Wie schon im Experimentaltail (Abschnitt 2.2) und auch bei den Beugungsbildern von Ir(111) (Abschnitt 4.3) gezeigt wurde, sind die LEED-Aufnahmen verzerrt. Diese Verzerrung ist besonders am Rand der Bilder auffällig, wo die Nichtlinearität der Linse des SPA-LEEDs eine große Rolle spielt. In diesem Bereich liegen jedoch trotz der Drehung der Probe die Reflexpaare, die zur Verfolgung der Relaxation des Bi-Films ausgewählt wurden. Bevor die Position der Reflexe und damit auch der Abstand innerhalb eines Reflexpaares bestimmt werden kann, sollten daher die LEED-Bilder entzerrt werden. Die Entzerrung lässt sich wie folgt durchführen: Zuerst sollte ein Beugungsbild von der Si(001)-Oberfläche bei RT und bei derselben Position und Elektronenenergie wie bei den LEED-Bildern des Bi-Films aufgenommen werden. Bei einem unverzerrten Beugungsbild ist zu erwarten, dass der Abstand zwischen den Si-Reflexen im gesamten Bild konstant ist, nämlich die Hälfte der reziproken Gitterkonstante, denn auf der Si(001)-Oberfläche liegt die (2×1) - bzw. (1×2) -Rekonstruktion vor. Deshalb wurde eine 2D-Funktion erzeugt, die die Position der Reflexe korrigiert, indem der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Reflexen in der vertikalen bzw. horizontalen Richtung gleich dem Abstand zwischen dem (00)- und (01)-Reflex sein soll. Mit dieser gewonnenen Funktion wurden zum Schluss alle LEED-Bilder des Bi(111)-Films entzerrt. Die entzerrten LEED-Bilder sind in Abbildung 5.9 zu sehen. Die Entzerrung ist besonders an den parabelförmigen Rändern des Bildes sichtbar, welche vorher gerade waren.

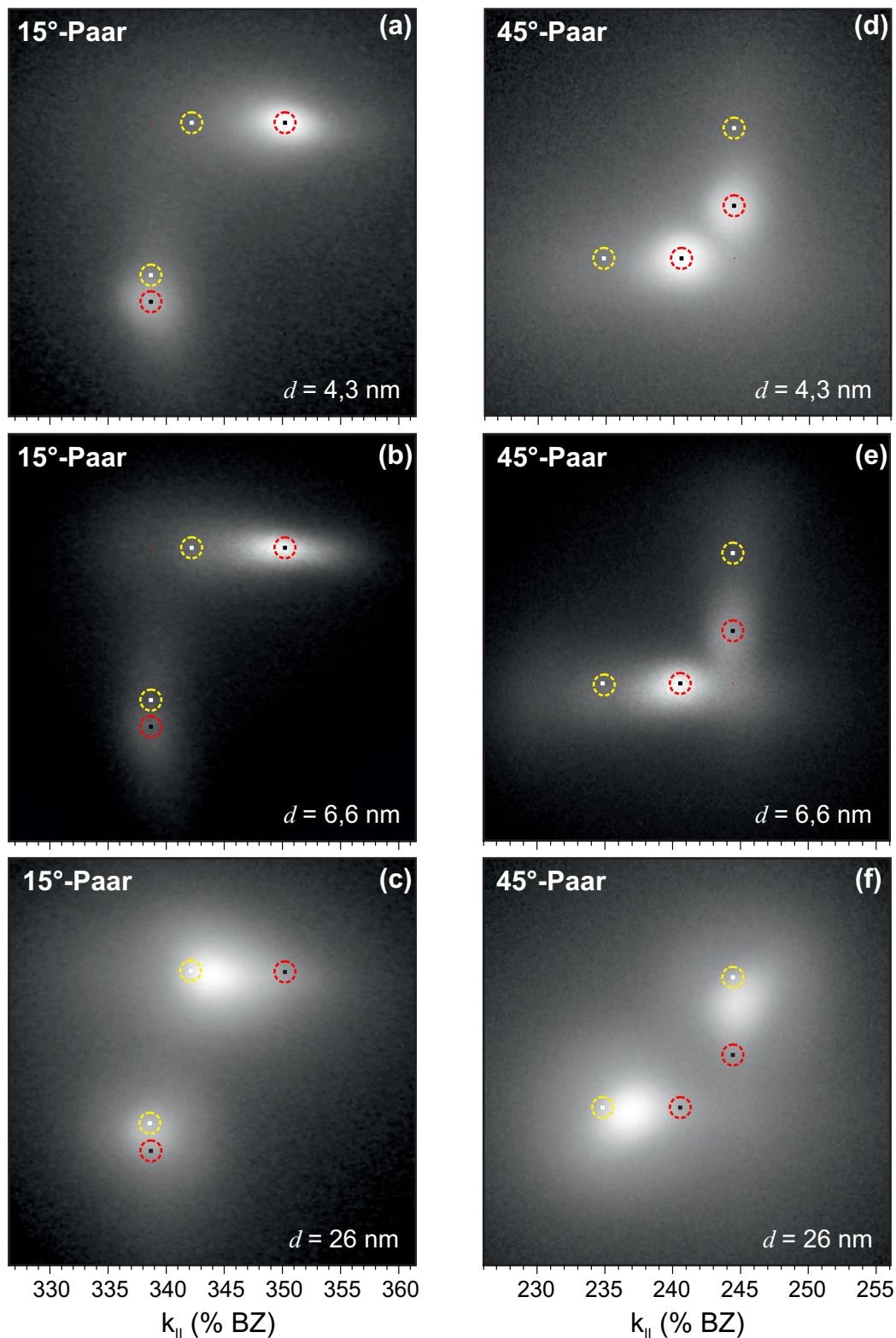


Abbildung 5.12: 2D-Nahaufnahme des Reflexpaares der Hauptreflexe vierter Ordnung in Abhängigkeit von der Dicke d des Bi(111)-Films auf Si(001). Die LEED-Bilder wurden bei 80 K und einer Elektronenenergie von 303 eV aufgenommen (logarithmische Grauskala). Der 4,3 nm- bzw. 6,6 nm-Bi-Film wurde hergestellt, indem Bi bei 150 K aufgedampft und der Film dann bis 450 K ausgeheilt wurde. Mit einem zusätzlichen Aufdampfen von 19,4 nm Bi bei 450 K auf dem 6,6 nm-Bi-Film wurde der 26 nm-Bi-Film gewachsen. Die roten Kreise markieren die Position der Reflexe bei Filmen mit höchstmöglicher Verspannung (-2,34 %) und die gelben Kreise die Position der Reflexe bei dem relaxierten Bi-Film.

Zur Bestimmung des Abstandes innerhalb eines Reflexpaares wurde zuerst versucht, die Reflexe und ihre Satelliten durch eine Überlagerung von 2D-Lorentzfunktionen anzufitten. Die Resultate dieser Methode waren aber nicht zufriedenstellend - die Reflexe waren zu sehr verschmiert. Unser Ziel ist die Bestimmung der Gitterkonstanten. Deswegen ist es legitim, aus der unscharfen Intensitätsverteilung einen Schwerpunkt zu ermitteln. Der Schwerpunkt berücksichtigt die Verbreiterung der Reflexe aufgrund der Ausbildung von Versetzungen und anderen Defekten und gibt damit den mittleren Gitterparameter an, während eine Bestimmung des Maximums nur den häufigsten Gitterabstand ergeben würde. Für jedes einzelne Reflexpaar müssen also die Reflexschwerpunkte ermittelt werden. Letztendlich soll dann der gegenseitige Abstand innerhalb eines Reflexpaares mit dem theoretischen Vektormodell verglichen und so einer Gitterkonstante zugeordnet werden.

Bei den 15° -Paaren liegen die Reflexe weit auseinander und überlappen sich gegenseitig nur wenig, sodass sie leicht getrennt werden können. Daher lässt sich aus jedem Reflex ein eindeutiger Schwerpunkt ableiten. Dazu wird erst eine Zone um das Helligkeitszentrum eines Reflexes festgelegt. Nach Abzug des Untergrundes weisen die Reflexe aber immernoch Asymmetrien auf, die durch den leichten Überlapp miteinander zustande kommen. Daher wird ein Schwellwert so ausgewählt, dass dabei der Reflex eine elliptische Form zeigt. Der Abstand der beiden Reflexe kann dann über den Satz des Pythagoras ermittelt werden.

Die 45° -Paare zeigen im Vergleich zu den 15° -Paaren mitunter einen massiven Überlapp, sodass diese Methode noch modifiziert wurde. Da sich die 45° -Spots völlig symmetrisch verhalten müssen, kann man aus dem Gesamtschwerpunkt des Bildes auf die einzelnen Schwerpunkte Rückschlüsse ziehen. Dazu ist eine präzise Kenntnis des Kreuzungspunkts, siehe Abbildung 5.12, von Bedeutung. Zuerst werden jedoch die einzelnen Schwerpunkte noch nach obiger Methode bestimmt. Diese Koordinaten dienen jedoch nur dazu, den Kreuzungspunkt nochmal möglichst scharf festlegen zu können. Um die Tatsache zu kompensieren, dass die Spots eines Paares stark verschiedene Maximalintensitäten haben, wird das Beugungsbild entlang einer 45° -Diagonalen gespiegelt, die durch eben diesen Kreuzungspunkt geht. Aus der Addition von Originalbild und Spiegelung kann zunächst numerisch der gesamte Schwerpunkt ermittelt werden. Aus dessen Position wiederum kann - eben weil sich die Reflexe symmetrisch verhalten - unter Zuhilfenahme der zuerst ermittelten Schwerpunkte, wieder auf die 'wahren' Schwerpunkte zurückgeschlossen werden.

Als Funktion der Schichtdicke sind die so bestimmten Gitterparameter des Bi(111)-Films in Abbildung 5.13 aufgetragen. Dabei hat die Messung bei 80 K jeweils nach Erhöhung der Schichtdicke durch sukzessives Aufdampfen stattgefunden. Als Ausgangs-

punkt dienten Filme mit einer Schichtdicke von 4,3 nm bzw. 6,6 nm. Beide Filme zeigen ein gleiches Relaxationsverhalten durch zusätzliches Aufdampfen. Bei der Schwerpunktsbestimmung des 15°-Spots liegt der Schwerpunkt weit von der Mitte des Spots entfernt, da die Intensität nicht gleichmäßig verteilt ist. Dadurch wird der eigentlich gemessene Abstand größer. Dies wurde aber im Fall der 45°-Reflexpaare durch die Spiegelung behoben. Daher liegen die durch das 15°-Reflexpaar bestimmten Werte des Gitterparameters unterhalb der durch das 45°-Reflexpaar ermittelten Werte für eine hohe Verspannung. Der Film von ursprünglich 4,3 nm Schichtdicke wächst verspannt mit der Si-Gitterkonstante von 3,839 Å auf. Mit steigender Schichtdicke entstehen sofort misfit-Versetzungen und ebenso nimmt die Dichte der Versetzungen [105] zu, welche zu einer schnellen Relaxation des Gitterparameters in Richtung des Volumenwertes führen. Diese Relaxation scheint sich mit weiter steigender Schichtdicke asymptotisch dem Volumenwert zu nähern. Bei einer Schichtdicke von 26 nm weist der Film nur noch eine Druckverspannung von -0,48 % auf, hat also die initiale Verspannung um ca. 80 % abgebaut.

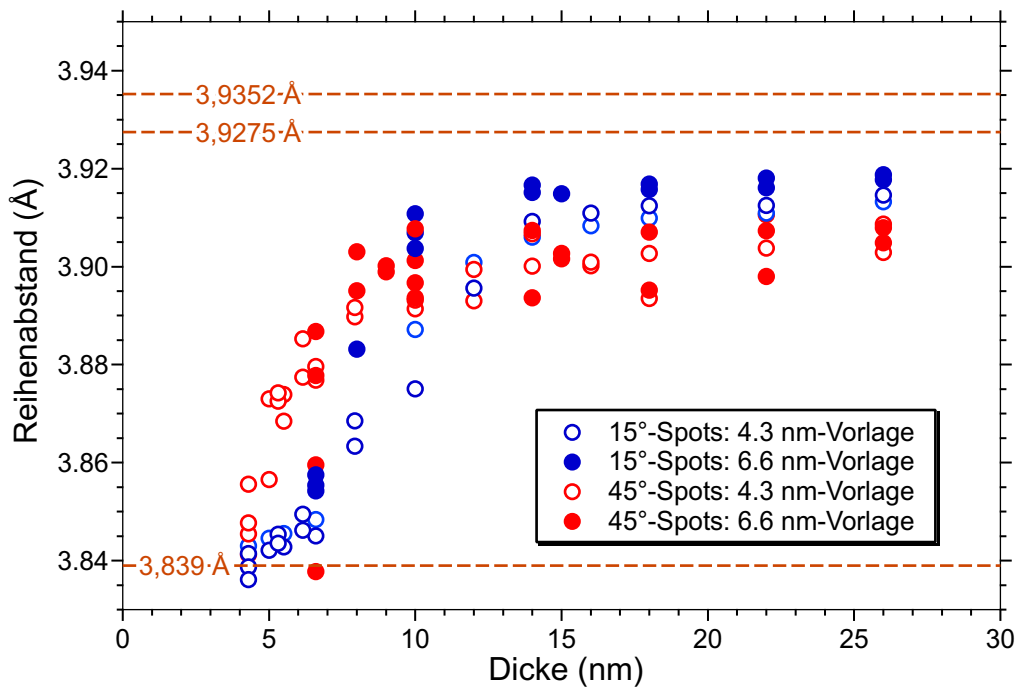


Abbildung 5.13: Der Bi-Reihenabstand in Abhängigkeit von der Filmdicke. Der Bi-Reihenabstand wurde sowohl durch die 15°- als auch die 45°-Paare bestimmt. Als Template wurde ein 4,3 bzw 6,6 nm dicker Film verwendet.

Diese *in-situ in-vivo* Methode wird zur präzisen Bestimmung des Spannungszustandes anisotrop verspannter Filme als robust bezeichnet. Prinzipiell ist sie während des Aufdampfens, des Ausheilens oder während weiterer Prozesse verwendbar, auch bei variierenden Temperaturen, da im Wesentlichen nur der Relativabstand in die Auswertung eingeht. Mit *in-situ* Elektronenbeugung ist die Kinetik der Relaxationsprozesse beobachtbar. Dabei beschränkt sich diese neue Möglichkeit nicht nur auf dieses spezielle System ([111]- auf [001]-Kristallstruktur), sondern ist auch für [001]- auf [111]-, [110]- auf [001]- und [111]-Strukturen oder sonstige äquivalente Orientierungen anwendbar. Zudem eignet sich diese Methode zur Beobachtung der Verspannung nicht nur für LEED, sondern generell für alle beugenden Methoden wie z.B. TEM, XRD, und RHEED, unter der Voraussetzung, dass es sich um Untersuchungen von anisotrop verspannten Heterosystemen handelt.

6 Kapitel 6

Wachstum von C₆₀-Molekülen

Die Bi-Filme auf Si(001) mit einer Terrassenbreite von über 100 nm, einer Rauigkeit von 0,6 nm und mit Kristalliten von einer Größe von 2,5 μm^2 [49, 108] bieten ein hervorragendes virtuelles Substrat zur Untersuchung von Prozessen wie Temperatur- [123] und Elektronentransport [124] in Dünnschichten, als auch vom homo- [125] und hetero-epitaktischen Wachstum. In diesem Kapitel wird im ersten Teil das Wachstum von C₆₀ auf Bi/Si(001) mit SPA-LEED analysiert. Ziel ist es, einen glatten geschlossenen C₆₀-Film herzustellen, welcher Volumeneigenschaften aufweist. Erste Untersuchungen von Wachstum von C₆₀-Molekülen auf Bi wurden von Sadowski *et al.* durchgeführt [126, 127]. Dabei handelt es sich aber nur um die Entstehung der ersten Lage C₆₀. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird das Wachstum von C₆₀ auf C₆₀-Filmen charakterisiert.

6.1 Das C₆₀-Molekül

Neben Graphen (2D-Struktur), Kohlenstoffnanoröhren (1D-Struktur) und Diamant (3D-Struktur) können die Kohlenstoffatome in Form von Fullerenen (0D-Struktur) kristallisieren. Dabei handelt es sich um ein sphärisches Molekül mit höherer Symmetrie, das aus einer käfigartigen, geschlossenen Hohlraumstruktur, wie in Abbildung 6.1 dargestellt ist, besteht. Einer der bekanntesten und stabilsten Vertreter der Fullerene ist das sogenannte Buckminsterfulleren¹ C₆₀ (englisch: Buckyball). Wie ein Fußball besteht C₆₀ aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken. Daher wird C₆₀ auch als „Fußballmolekül“ bezeichnet. Die erste theoretische Arbeit über die Existenz von C₆₀ wurde bereits im Jahr 1970 von dem japanischen Chemiker Eiji Osawa veröffentlicht [128, 129]. Der experimentelle Nachweis über die Existenz der C₆₀-Moleküle erbrachte 15 Jahre später Laserverdampfungsexperimente von Kroto *et al.* [130]. Dafür erhielt er im Jahr 1996 den Nobelpreis für Chemie. Ein neues Herstellungsverfahren entwickelt von Krätschmer *et al.*, erhöht die Effizienz maßgeblich [131]. Dabei werden Graphitelektroden in Plasmaentladung in einer Heliumatmosphäre verdampft. Der dabei entstehende Ruß besteht aus bis zu 10 % Fullerenen. Mit diesem Verfahren kann das C₆₀-Molekül in makroskopischen Mengen hergestellt werden.

¹Benannt wurde das Molekül nach dem Architekten Richard Buckminster Fuller. Er war der Vater der Kuppelkonstruktion aus sechseckigen und fünfeckigen Zellen

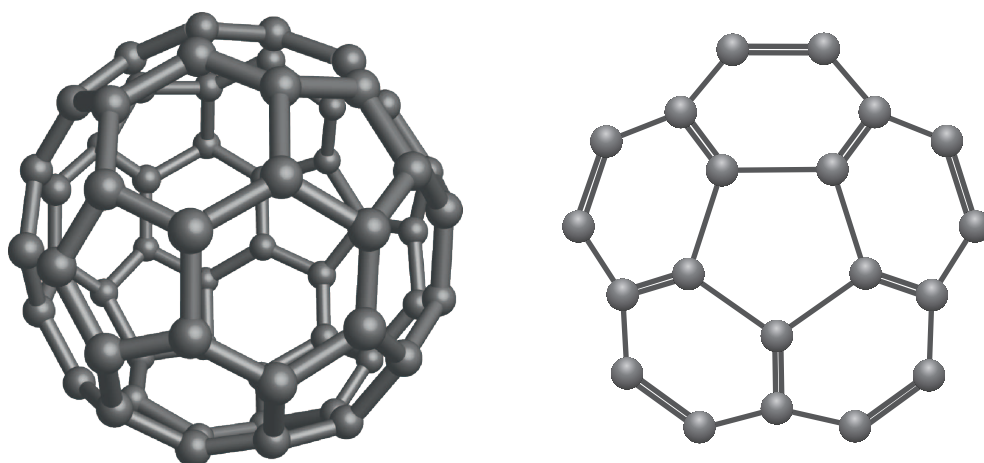


Abbildung 6.1: Links: 3D-Darstellung des C_{60} -Moleküls. Rechts: Aufbau einer gewölbten Fläche durch einen Fünfering und fünf Sechseringe.

Die C_{60} -Moleküle können einen Kristall bilden, der als Fullerit bezeichnet wird. Der Zusammenhalt der Kristallstruktur beruht dabei auf der anziehenden van-der-Waals- und elektrodynamischen Wechselwirkung zwischen ladungsarmen Pentagonflächen und ladungsreichen Hexagon-Doppelbindungen [132]. Bei Raumtemperatur kristallisieren die C_{60} -Moleküle in einer kubisch flächenzentrierten Struktur, wobei die Elementarzelle aus vier C_{60} -Molekülen mit einer Gitterkonstanten von $14,2 \text{ \AA}$ und einem nächsten Nachbar-Abstand von $10,02 \text{ \AA}$ besteht. Jedes der Moleküle rotiert um alle drei Achsen so schnell, dass das Molekül wie ein Atom betrachtet wird. Bei Temperaturen von 260 K geht Fullerit in eine einfach-kubische Struktur (sc-Struktur) über [132, 133]. Bei diesem Phasenübergang frieren zwei von drei Rotationen ein und die Moleküle sind so angeordnet, dass die ladungsreichen Hexagon-Doppelbindungen der Mitte der ladungsarmen Pentagonfläche gegenüberstehen. Die Rotation des Moleküls erfolgt entlang einer der vier Würfeldiagonalen: $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ [134]. Die Strukturänderung bedeutet nicht unbedingt die Änderung der Position der Moleküle, denn die fcc-Struktur kann auch durch eine sc-Struktur dargestellt werden, in der die Basis aus vier Molekülen besteht. Im Fall von C_{60} ist innerhalb der Basis bei Temperaturen unterhalb von 260 K die Rotationsachse der Moleküle unterschiedlich. Dies ist in Abbildung 6.2 durch Farben betont. Fullerit kann deshalb nur mit der sc-Struktur beschrieben werden. Der Phasenübergang wird durch einen Sprung in der Gitterkonstante sichtbar [133].

Bei Temperaturen unterhalb von 90 K sind keine Rotationen mehr angeregt [133] und die C_{60} -Moleküle bewegen sich im Festkörper nicht mehr gegeneinander. Dieser Zustand wird als “glassy phase” bezeichnet.

Neben der Temperatur hängt die Phase des Fullerits auch vom Druck ab. Ein Pha-

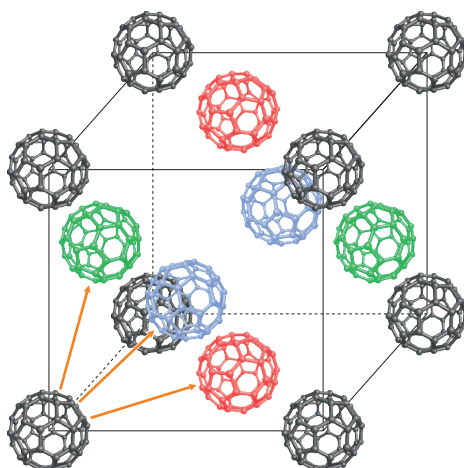


Abbildung 6.2: 3D-Darstellung des C_{60} -Kristalls. Ohne Einfärbung stellt das Gitter die fcc-Struktur dar. Gleiche Farben bedeutet Moleküle mit der gleichen Rotationsrichtung.

sendiagramm wurde von Poirier *et al.* aus den verschiedenen experimentellen Daten erstellt [135]. Dieses zeigt beispielsweise, dass bei Raumtemperatur und Normaldruck die C_{60} -Moleküle eine fcc-Struktur bilden und dass C_{60} bei Temperaturen oberhalb von 1600 K verdampft. Im UHV fangen hingegen die C_{60} -Moleküle zwischen 450 und 500 K an zu sublimieren. Aus diesem Grund war es möglich, in unseren Experimenten den Verdampfer thermisch zu betreiben (Abschnitt 2.3.2).

6.2 Hetero-epitaktisches Wachstum von C_{60} auf $Bi(111)$ -Film

Die C_{60} -Filme wurden in zwei Schritten auf die $Bi(111)$ -Filme aufgedampft. Im ersten Schritt werden bei einer Proben temperatur von 80 K etwa 0,01 ML C_{60} aufgedampft. Dies wird als initialisierende Nukleationsphase bezeichnet. Im zweiten Schritt wird die Probe auf 450 K aufgeheizt und weiteres C_{60} , bis zur einer eingestellten Schichtdicke, aufgedampft. Beim Aufheizen der 0,1 ML C_{60} auf $Bi(111)$ bis 450 K bilden sich auf der Oberfläche Inseln, die sich gut auf dem Substrat platzieren und stabil gegenüber Zerfall sind. Während des zusätzlichen Bedampfens bei 450 K diffundieren die Moleküle auf der Bi -Oberfläche und lagern sich an den Stufenkanten der C_{60} -Inseln an. Dadurch werden die Inseln größer bis die ganze Oberfläche vollständig mit C_{60} bedeckt ist. Die Moleküle, die auf den Inseln landen, werden durch die hohe Temperatur thermisch angeregt, sodass sie über die Stufenkante der Insel hüpfen können.

6.2.1 Das Beugungsbild

Das bei 80 K aufgenommene Beugungsbild von 1,4 ML C₆₀ (Abbildung 6.3(b)) zeigt eine Vielzahl von Reflexen innerhalb der ersten Brillouin-Zone von Si(001). Im Vergleich mit der reinen Bi(111)-Oberfläche (Abbildung 5.9) bildet sich ebenfalls um den (00)-Reflex eine zwölfzählige Symmetrie auf einem Kreis mit Abständen von 30° und einem Radius von 43 % BZ aus. Dies entspricht im Realraum einem Abstand von 9,94 Å und somit der Gitterkonstanten der C₆₀(111)-Oberfläche ($a_{C60} = 14.0632 \text{ Å}$ bei 80 K [136]). Dieses Phänomen deutet stark darauf hin, dass im Fall von C₆₀ auf Bi(111) die C₆₀-Moleküle mit ihrer eigenen Gitterkonstante auf der von Bi(111) einrasten. Neben der schwachen Bindung mit dem Substrat wird das Einrasten von den C₆₀-Molekülen mit Bi(111) dadurch begünstigt, dass der Nächste-Nachbar-Abstand von Bi(111) und die C₆₀(111)-Gitterkonstante fast identisch sind. Damit lässt sich eine Kommensurabilität von $5 \times a_{C60}$ zu $11 \times a_{Bi}$ festlegen [126]. Aufgrund dieser Abgleichbedingung kann die C₆₀(111)-Oberfläche auf dem Bi(111)-Gitter, Reihe für Reihe, in den drei Richtungen der Bi(111)-Oberfläche $\langle 10 \rangle$, $\langle 01 \rangle$ und $\langle \bar{1}\bar{1} \rangle$ angepasst werden.

Genau in der Mitte zwischen jedem Hauptreflex von C₆₀ und dem (00)-Reflex liegt ein Spot (Abbildung 6.3(b)). Dies deutet darauf hin, dass sich im Realraum eine (2 × 2)-Überstruktur bildet. Da die (2 × 2)-Reflexe bei dem 0,5 ML dicken Film nicht zu beobachten sind (Abbildung 6.3(a)), tritt die Überstruktur nicht direkt auf Bi(111), sondern erst in der zweiten C₆₀-Lage des Films auf. Solche (2 × 2)-Überstrukturen wurden schon bei dem C₆₀-Kristall bei tiefen Temperaturen beobachtet [1]. Die unterschiedliche Orientierung der vier C₆₀-Moleküle der Basis dieser Struktur verursacht eine Änderung der Symmetrie der (111)-Oberfläche und zwar von der (1 × 1) zu der (2 × 2)-Überstruktur [1], welche in Abbildung 6.3(d) dargestellt ist.

Bei dem 0,5 ML dicken Film bilden sich, ebenso wie bei dem 1,4 ML dicken Film, um den (00)-Reflex zwölfzählige Reflexe und um jeden C₆₀-Hauptreflex sechszählige Reflexe auf einem Kreis mit Abständen von 30° und einem mittleren Radius von 7,8 % BZ. Dies entspricht einem Abstand von 49,8 Å. Dieser Abstand stellt den Moiré-Abstand dar, welcher in der STM-Aufnahme in Abbildung 6.3(c) zu sehen ist. Da es sich bei dem System C₆₀ auf Bi(111) um ein heterogenes Kristallsystem handelt, in dem der Nächste-Nachbar-Abstand von Bi(111) und die C₆₀(111)-Gitterkonstante mit einer Abweichung von 10 % fast identisch ist und die C₆₀-Moleküle durchlässig für die Elektronen sind, entsteht im STM- und im Beugungsbild ein Moiré-Muster. Die Asymmetrie der Intensität um die Hauptreflexe deutet darauf hin, dass die beiden Gitter zur Entstehung der Moiré-Reflexe beitragen. Daher lässt sich das Moiré-Muster in den LEED-Bildern durch die Mehrfachbeugung der Elektronen, wie im Fall von Graphen auf Ir(111), erklären.

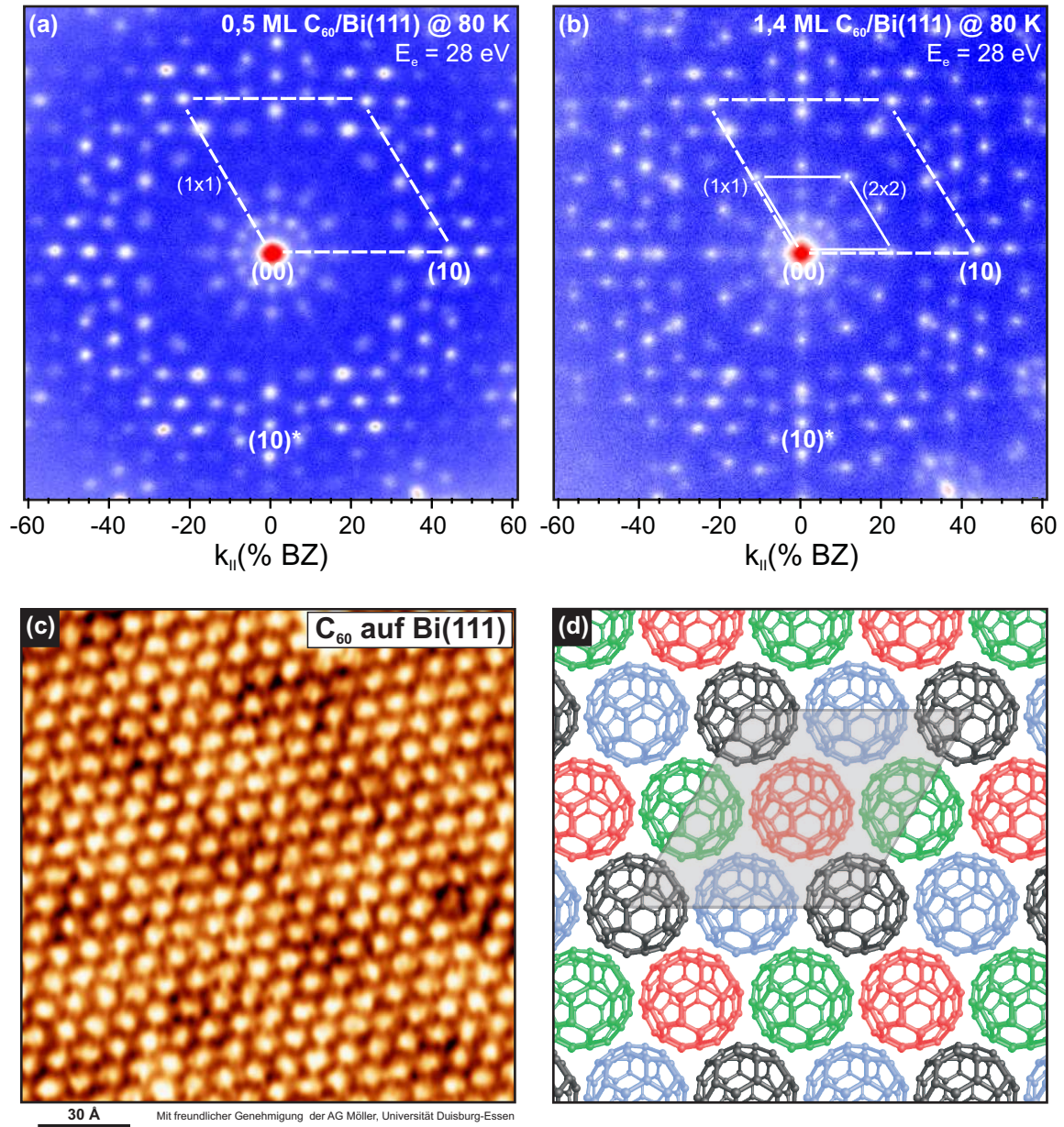


Abbildung 6.3: LEED-Bilder von C_{60} auf einem $Bi(111)$ -Film nach dem Aufdampfen (a) von 0,5 ML C_{60} bzw. (b) von 1,4 ML C_{60} . Die Bilder wurden bei 80 K und einer Elektronenenergie von 28 eV ($S = 7$) aufgenommen. (c) STM-Aufnahme von 1 ML C_{60} auf $Bi(111)$ bei 130 K ($I_{tunnel} = 5$ pA und $V_{Spitze} = 0,3$ V). (d) Schematische Darstellung der $C_{60}(111)$ -Oberfläche mit der (2×2) -Überstruktur.

6.2.2 Änderung der LEED-Reflexe bei unterschiedlichen C₆₀-Schichtdicken

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde (Abbildungen 6.3(a) und 6.3(b)), hängt die Intensität und das Vorhandensein der Reflexe in den LEED-Bildern von der Dicke des C₆₀-Films ab. Um eine genauere Aussage über die Entstehung der Reflexe zu treffen, werden daher in diesem Abschnitt 1D-Profil der LEED-Bilder vorgestellt. Diese werden durch den (00)-Reflex entlang der Achsen in (01)*-Richtung jeweils nach Aufdampfen von 0,1 ML aufgenommen. Die Profile wurden bei 80 K gescannt, da bei dieser Temperatur die (2 × 2)-Rekonstruktion am Besten zu beobachten ist.

Die auf diese Weise erhaltenen 1D-Profil in Abhängigkeit von der Filmdicke sind in Abbildung 6.4 aufgetragen. Nach dem Bedampfen mit 0,1 ML C₆₀ bei 80 K und dem Ausheilen bis 450 K zeigt das 1D-Profil neben den Bi-Reflexen zusätzlich C₆₀- und Moiré-Spots. Mit steigender Bedeckung nimmt die Intensität der C₆₀- bzw. Moiré-Reflexe zu, dagegen sinkt die Intensität der Bi-Reflexe. Die Moiré-Reflexe verlieren bei hohen Bedeckungen ihre Intensität wieder. Die (2 × 2)-Reflexe können ab einer Bedeckung von 1,1 ML beobachtet werden. Um die Intensität der Moiré-, (2 × 2)- und Bi-Reflexe zu verfolgen, sind sie in Abbildung 6.5 gegen die Bedeckung aufgetragen. Durch das Bedampfen mit C₆₀ sinkt die Intensität des (10)*-Bi-Reflexes erst linear und ab 1 ML exponentiell ab. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Moiré-Reflexes zu. Ab 1 ML nimmt sowohl die Intensität des Moiré- als auch die des Bi-Reflexes exponentiell ab, wohingegen die (2 × 2)-Reflexe sichtbar werden und an Intensität zunehmen. Die lineare Abnahme der Intensität des (10)*-Bi-Reflexes, sowie der Anstieg der Intensität des Moiré-Reflexes, als auch der nicht vorhandene (2 × 2)-Reflex bei der Bildung der ersten Lage deuten darauf hin, dass die zweite Lage erst dann zu wachsen beginnt, wenn die erste Lage vollständig bedeckt ist. Dies wurde durch die initialisierende Nukleationsphase erreicht.

Eine weitere Deposition auf der geschlossenen ersten Lage führt dazu, dass sich wieder Inseln auf der C₆₀(111)-Oberfläche bilden. Die Moleküle innerhalb einer Insel verhalten sich untereinander wie im C₆₀-Kristall, sodass ihre vorhandenen Freiheitsgrade bei tiefen Temperaturen untereinander in einer bestimmten Weise angeordnet sind und das Streupotential der Oberfläche verändert (Entstehung der (2 × 2)-Reflexe in den LEED-Bildern). Mit zunehmendem Flächenanteil der zweiten Lage nimmt gleichzeitig der Flächenanteil der ersten Lage ab, daher wirkt sich das Substrat weniger auf das Streuverhalten der Oberfläche aus. Die exponentielle Abnahme der Intensität des Bi- und Moiré-Reflexes und der weitere Anstieg der Intensität des (2 × 2)-Reflexes bis zu einer Schichtdicke von 3 ML weist darauf hin, dass die dritte Lage C₆₀ zu wachsen

beginnt, bevor die zweite Lage geschlossen ist.

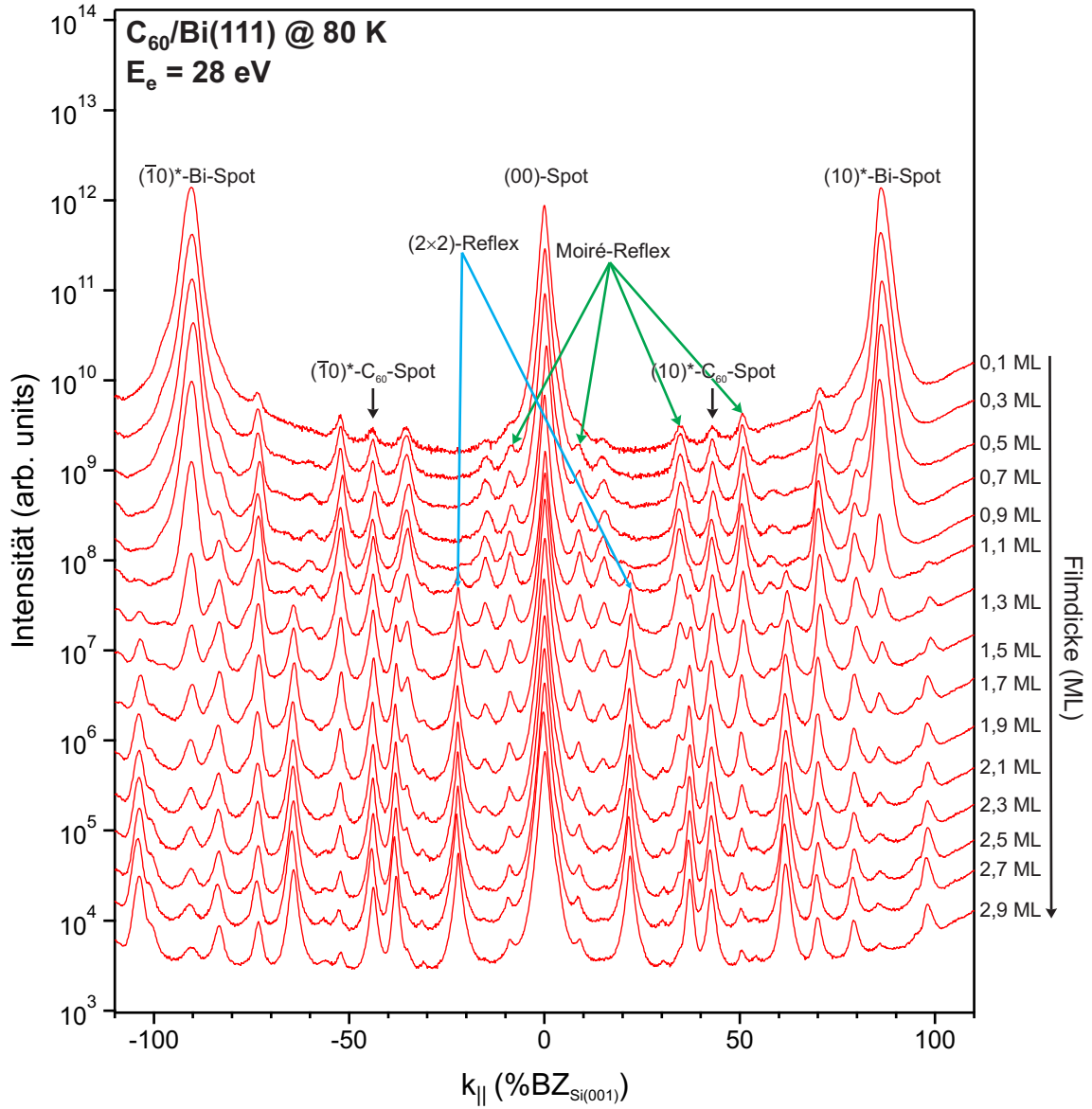


Abbildung 6.4: 1D-Profil in Abhängigkeit der Filmdicke. Bei 80 K wurde erst 0,1 ML aufgedampft, dann wurde die Probe bis 450 K aufgeheizt. Bei 450 K wurde jeweils zusätzlich C_{60} aufgebracht. Die Profile wurden bei 80 K und einer Elektronenenergie von 28 eV aufgenommen.

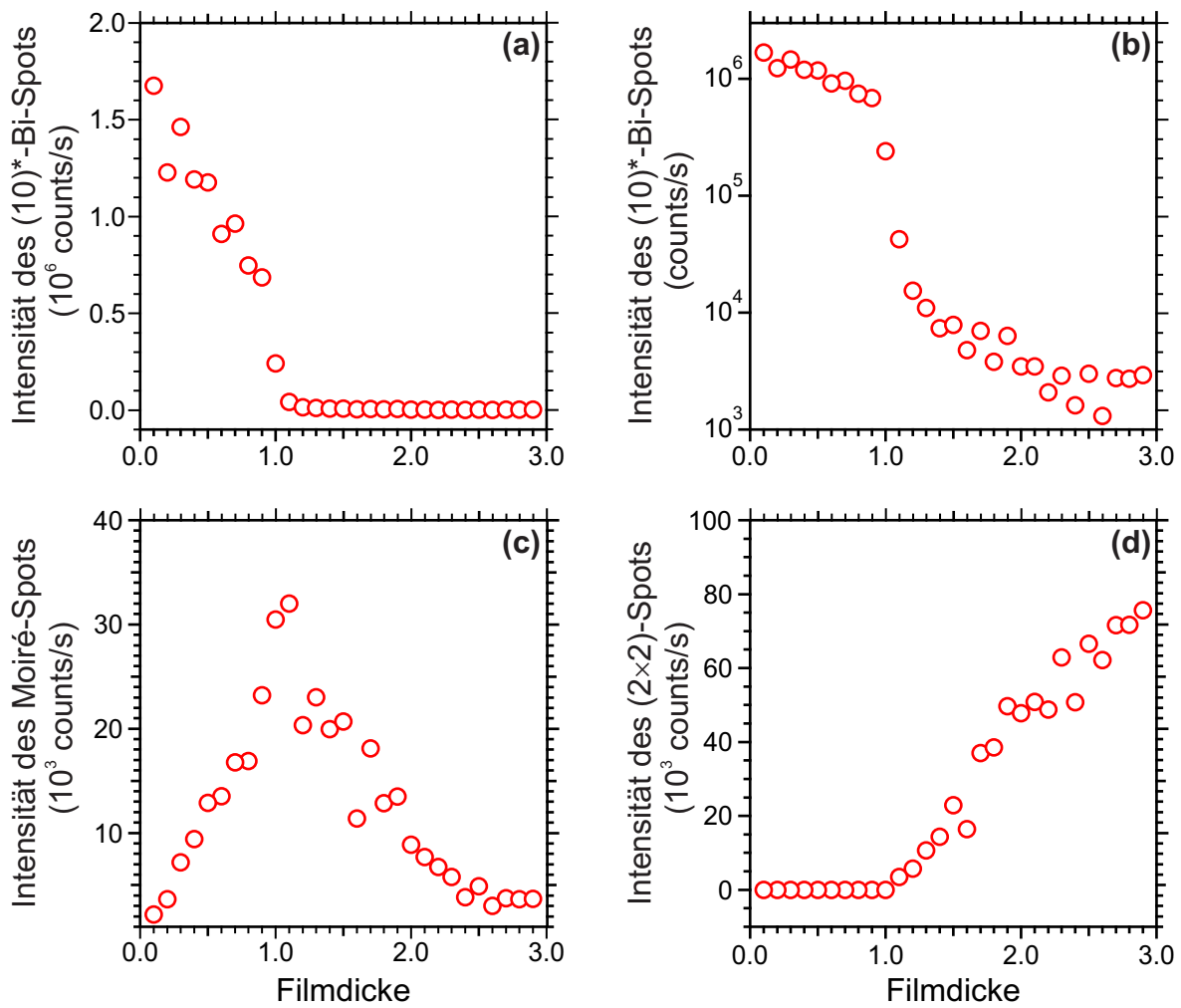


Abbildung 6.5: Intensität (a) des $(10)^*$ -Bi-, (c) Moiré- und (d) (2×2) -Reflexes in Abhängigkeit von der Filmdicke (b) Darstellung der Intensität des $(10)^*$ -Bi-Spots gegen die Filmdicke in einer logarithmischen Skala.

6.2.3 Bestimmung der Gitterkonstanten und Nachweis von Verspannungen

Beim Wachstum von C_{60} auf Bi(111) handelt es sich um einen Prozess, bei dem zwei Materialien mit unterschiedlichen Gitterkonstanten aufeinander aufgebracht werden. Besonders die erste Lage C_{60} könnte Verspannungen auf Bi aufweisen. Gemäß Sadowski [126] erfordert die Kommensurabilität mit dem Substrat bei Raumtemperatur eine Gitterkonstante von 9,99 Å. Daraus folgt eine Druckverspannung von -0,32 % gegenüber dem Volumenwert von 10,02 Å.

Um die Verspannung mit zunehmender Bedeckung zu beobachten, wurde die Gitterkonstante aus den 1D-Profilen (Abbildung 6.4) ermittelt. Dabei werden die Abstände der einzelnen Reflexe zum (00)-Reflex mit den Gitterkonstanten in Relation gesetzt (Gleichung 6.1). Als physikalisch unveränderter Abstand gilt in diesem Fall der Rei-

henabstand bzw. die Gitterkonstante des Substrates (Bi(111)). Mit diesem Abstand werden alle Abstände in den 1D-Profilen kalibriert. Da es sich um zwei hexagonale Kristallgitter handelt, lässt sich die Gitterkonstante wie folgt bestimmen:

$$\frac{k_{\text{Bi}}}{k_{\text{C}_{60}}} = \frac{a_{\text{C}_{60}}}{a_{\text{Bi}}}, \quad (6.1)$$

wobei $a_{\text{C}_{60}}$ die C₆₀-Gitterkonstante, a_{Bi} die Bi-Gitterkonstante, $k_{\text{C}_{60}}$ der Abstand zwischen dem (00)- und dem (10)*-C₆₀-Reflex und k_{Bi} der Abstand zwischen dem (00)- und dem (10)*-Bi-Reflex ist. Diese Gleichung wird nach der Gitterkonstanten von C₆₀ umgestellt und wieder in Abhängigkeit der Bedeckung (d) wiedergegeben:

$$a_{\text{C}_{60}}(d) = a_{\text{Bi}} \frac{k_{\text{Bi}}(d)}{k_{\text{C}_{60}}(d)}. \quad (6.2)$$

In Abbildung 6.6(b) ist die Gitterkonstante in Abhängigkeit der Bedeckung aufgetragen (blaue Quadrate). Die Auswertung des C₆₀-Reflexes erster Ordnung zeigt einen fast konstanten Verlauf in der ersten Lage. Ab 1,3 ML nimmt die Gitterkonstante zu. Im weiteren Verlauf bleibt sie ab einer Bedeckung von 1,8 ML mit zunehmender Bedeckung bis 2,9 ML wieder konstant. Außerdem beträgt die Abweichung gegenüber dem Volumenwert 9 % . Dies liegt daran, dass die Abstände k_{Bi} und $k_{\text{C}_{60}}$ unterschiedlich, durch die Nichtlinearität des SPA-LEEDs, verzerrt sind. Diese Abweichung wurde mit Hilfe einer weiteren Methode zur Bestimmung der Gitterkonstanten ausgeglichen. Die Vorgehensweise wird im Folgenden verdeutlicht.

Die zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Gitterkonstanten bieten die Moiré-Reflexe, wie im Fall von Graphen auf Ir(111) (Abschnitt 4.3). Diese Methode ist gegenüber der direkten Methode präziser, aber sie gilt nur für die erste Lage, da nur diese Lage ein Moiré-Muster zeigt. Für die Auswertung wurde der Moiré-Reflex des (10)-C₆₀-Spots gewählt, welcher in einem Abstand von $\simeq 44 \text{ \%BZ}_{\text{Si}(001)}$ zum (00)-Reflex liegt. Dieser Reflex ist im Vergleich zu den Moiré-Reflexen um den (00)-Reflex intensiver und besser anfittbar. Außerdem wird er durch die (2×2) -Reflexe bei höheren Bedeckungen nicht so stark beeinflusst. Aus dem Abstand des (10)-C₆₀-Reflexes zu seinem nächsten Moiré-Spot wird mittels der Gleichung 1.65 mit $M = 2$ die C₆₀-Gitterkonstante bestimmt. In Abbildung 6.6(a) ist die Abhängigkeit des Moiré-Abstandes von der Bedeckung zu sehen. Im Vergleich mit der STM-Messung [126] entsprechen die Werte etwa dem fünffachen der C₆₀-Gitterkonstante. Der Moiré-Abstand zeigt ein konstantes Verhalten mit einem leichten Anstieg bei hoher Bedeckung, weil die Moiré-Reflexe bei diesen Bedeckungen kaum noch nachweisbar sind. Die aus dem Moiré-Abstand ausgewerteten Gitterkonstanten sind in Abbildung 6.6(b) aufgetragen (rote Kreise), die Werte sind

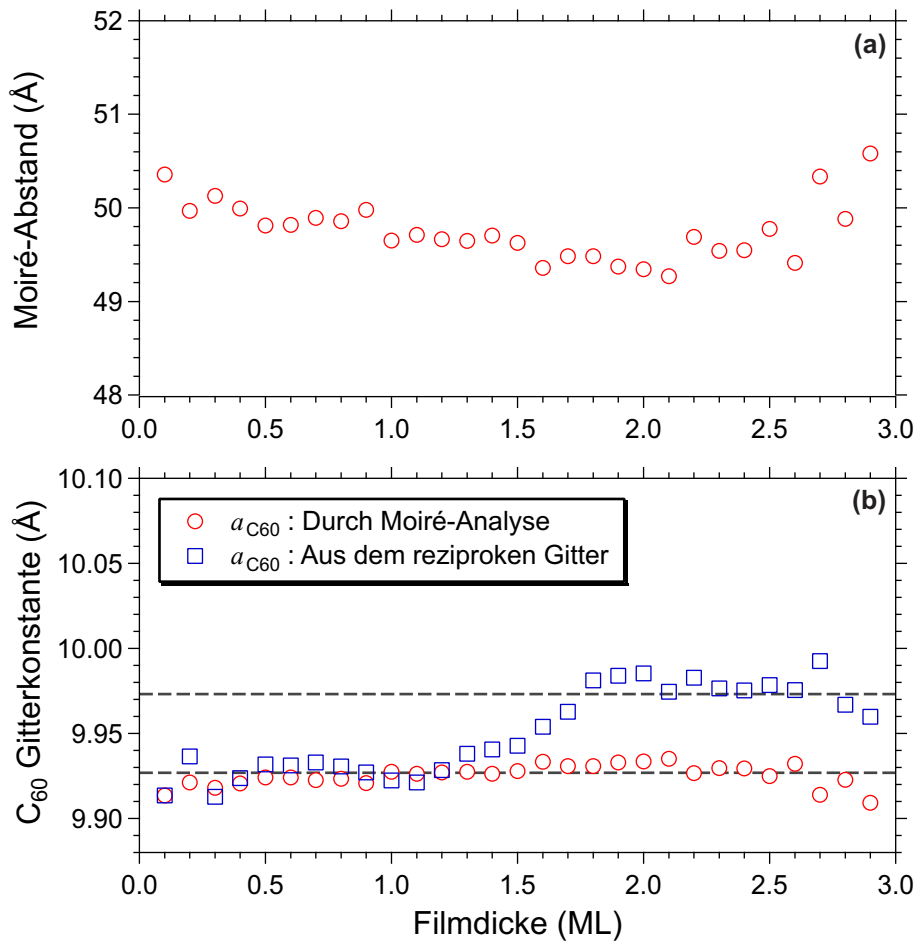


Abbildung 6.6: (a) Moiré-Abstand in Abhängigkeit von der Filmdicke. (b) Die C_{60} -Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Filmdicke. Die roten Kreise stellen die Gitterkonstante dar, die durch den Moiré-Abstand bestimmt wurde. Die direkte Bestimmung der Gitterkonstanten durch den Abstand zwischen (00)- und (10)*-Reflex sind durch die blauen Quadrate dargestellt. Wegen der Nichtlinearität des SPA-LEEDs wurde die blaue Kurve so verschoben, dass die Werte der Gitterkonstanten mit verschiedenen Methoden bei einer Bedeckung von 0,1 ML übereinstimmen.

nahezu konstant. Da die Bestimmung der Gitterkonstanten aus dem C_{60} -Reflex erster Ordnung durch die Nichtlinearität des SPA-LEED mehr beeinflusst wird, wurde sie so verschoben, dass die Gitterkonstanten aus den beiden Bestimmungsmethoden bei einer Bedeckung von 0,1 ML übereinstimmen (Abbildung 6.6(b)). Da aber auch der Moiré-Abstand von der Nichtlinearität des SPA-LEEDs beeinflusst wird, schließt dieses Verfahren den dadurch verursachten Fehler nicht vollständig aus. Der Einfluss auf den Moiré-Abstand ist aber deutlich geringer, so dass dennoch eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert erreicht werden kann. Eine Korrektur wie bei Graphen auf Ir(111) (Abschnitt 4.3) wurde nicht durchgeführt, da keine ausreichende Anzahl an Messpunkten dafür vorliegt.

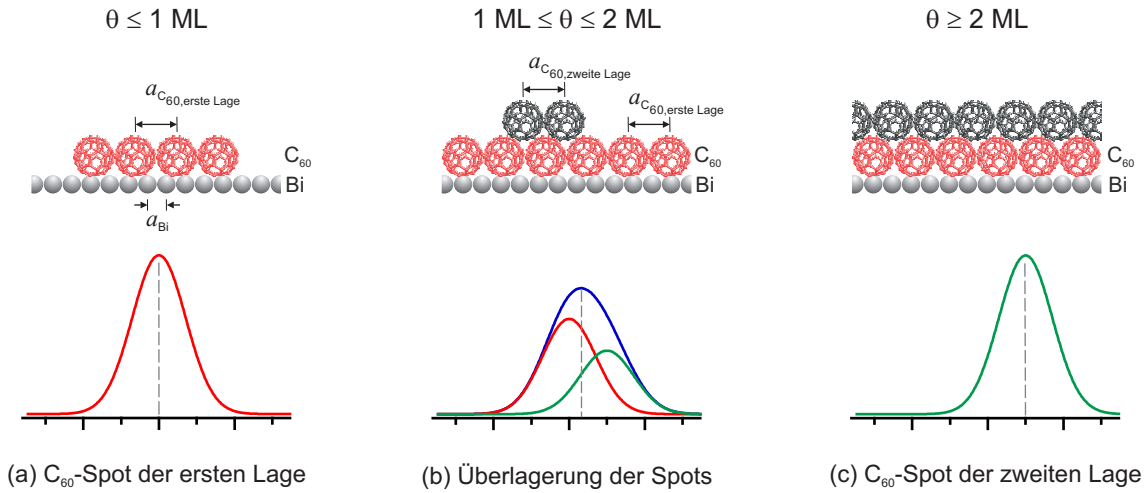


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der Verschiebung des C_{60} -Spots durch Überlagerung von zwei Reflexen.

Das Wachstumverhalten der ersten Lage wird hauptsächlich durch das Einrasten mit dem Substrat beeinflusst. Daher weist diese Lage eine eigene Gitterkonstante im Vergleich zu den dickeren Schichten auf, welche Volumeneigenschaften besitzen. Beim zusätzlichen Aufdampfen von C_{60} auf die erste Lage nimmt die Gitterkonstante zu. Dass die Gitterkonstante ab einer Bedeckung von 1,8 ML wieder konstant bleibt, bedeutet jedoch nicht, dass die zweite Lage mit der Bedeckung relaxiert. Die Relaxation der Filme erfolgt wie im Fall von Bi auf $Si(001)$ (Kapitel 5) Schicht für Schicht und führt zur Bildung von Korrugationen an der Oberfläche. Dies kann in den Beugungsbildern an den sternförmigen Hauptreflexen nachgewiesen werden [30, 31]. Solche Beugungsbilder wurden aber beim Wachstum von C_{60} auf $Bi(111)$ nicht beobachtet. Die Variation der Gitterkonstanten mit zunehmender Bedeckung ist in Abbildung 6.7 schematisch dargestellt und lässt sich wie folgt erklären. Durch das Bedampfen mit C_{60} auf die erste Lage bilden sich Inseln auf der Oberfläche. Die zweite Schicht der Inseln ist schon relaxiert, und weist die Periodizität des Volumenkristalls auf. Entsprechend entstehen im LEED-Bild Reflexe für diese Gitterkonstante. Da die Gitterkonstante der ersten und zweiten Lage sich nur um ca 0,46 % unterscheiden, werden im Beugungsbild keine neuen Reflexe beobachtet, sondern die Überlagerung der beiden Gitter. Wie in Abbildung 6.7(b) zu sehen ist, führt diese Überlagerung zur Verschiebung des resultierenden Reflexes. Die Verschiebung hängt von der Intensität ab, welche die Verteilung der beiden Gitter auf der Oberfläche widerspiegelt. Mit zunehmender Bedeckung der zweiten Lage steigt die Intensität seiner reziproken Gitterkonstante im Gegensatz zu derjenigen der ersten Lage, welche abnimmt. Aus diesem Grund wandert der Reflex in Richtung der reziproken Gitterkonstanten der zweiten Lage, und es sieht so aus, als ob die Gitterkonstante

mit zunehmender Bedeckung im Bereich $1,3 \text{ ML} < \theta < 1,8 \text{ ML}$ zunehmen würde.

Wie schon erwähnt wurde, erfordert die Kommensurabilität bei RT eine Druckverspannung des C₆₀ von -0,32 % gegenüber dem Volumenwert. In unserer Messung liegt aber dieser Wert bei -0,46 %. Der Grund dafür ist, dass die C₆₀-Filme in unserem Fall bei 450 K aufgewachsen wurden. Bei dieser Temperatur führt die Rechnung der Kommensurabilität zu einer Druckverspannung von -0,432 %. Dieser Wert stimmt fast mit dem gemessenen überein. Die geringe Abweichung wurde durch die Streuung der Werte der Gitterkonstanten bei hoher Bedeckung und den Angleich der aus dem reziproken Gitter über den Moiré-Abstand bestimmten Gitterkonstanten verursacht.

Die zweite Schicht kann aber, wegen der stärkeren Wechselwirkung zwischen den C₆₀-Atomen im Vergleich zur Wechselwirkung mit dem Substrat, die erste Lage beeinflussen, sodass die erste Lage lokal die Volumeneigenschaften übernimmt. Dies könnte der Grund für die Begünstigung der Entstehung der (2×2) -Überstruktur und auch für die Relaxation der C₆₀-Filme beim Wachstum der zweiten Lage sein.

6.2.4 Temperaturabhängige Untersuchung eines 7 ML dicken C₆₀(111)-Films

Zur Untersuchung des Struktur-Phasenübergangs von einer (2×2) - zu einer (1×1) -Struktur von C₆₀-Filmen auf Bi(111) wurde ein 7 ML dicker C₆₀-Film präpariert. Sein Beugungsbild weist bei 80 K keine Moiré-Reflexe mehr auf (Abbildung 6.8(a)). Der Grund dafür ist, dass die erste Lage C₆₀ vollständig bedeckt ist. Deutlich zu sehen ist aber bei tiefen Temperaturen die (2×2) -Überstruktur, welche bei Raumtemperatur nicht mehr vorhanden ist (Abbildung 6.8(b)). Um den Phasenübergang zu verfolgen, wurde der C₆₀-Film zunächst bis auf 80 K gekühlt und dann schrittweise bis 400 K aufgeheizt. Alle 10 K wurde ein 1D-Profil entlang der Richtung (00) -(10)* bei der In-Phase-Bedingung ($S = 9$) aufgenommen. In dieser Phase wird die Änderung durch die Rauigkeit der Oberfläche nicht beeinflusst.

In Abbildung 6.9 ist die Abhängigkeit der 1D-Profile von der Temperatur zu sehen. Sowohl die Intensität des (2×2) - als auch die Intensität des (1×1) -Spots nimmt bei der Temperaturerhöhung stark ab. Die (2×2) -Reflexe sind ab einer Temperatur von 240 K nicht mehr zu beobachten. Da die Entstehung der (2×2) -Struktur mit dem Phasenübergang sc zu fcc verbunden ist, wurde die Gitterkonstante des C₆₀(111)-Films in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Dabei wurde die direkte Methode verwendet, indem die reziproke Gitterkonstante berechnet wurde. Die Kalibrierung des Abstands zwischen dem (00) -Reflex und dem Hauptreflex der ersten Ordnung erfolgt durch den Abstand zwischen dem (00) -Spot und dem (2×1) -Spot des Si(001)-Substrats,

denn dieser Reflex liegt in der Nähe der C_{60} -Hauptreflexe. Dadurch wird der Einfluss der Nichtlinearität des SPA-LEEDs minimiert.

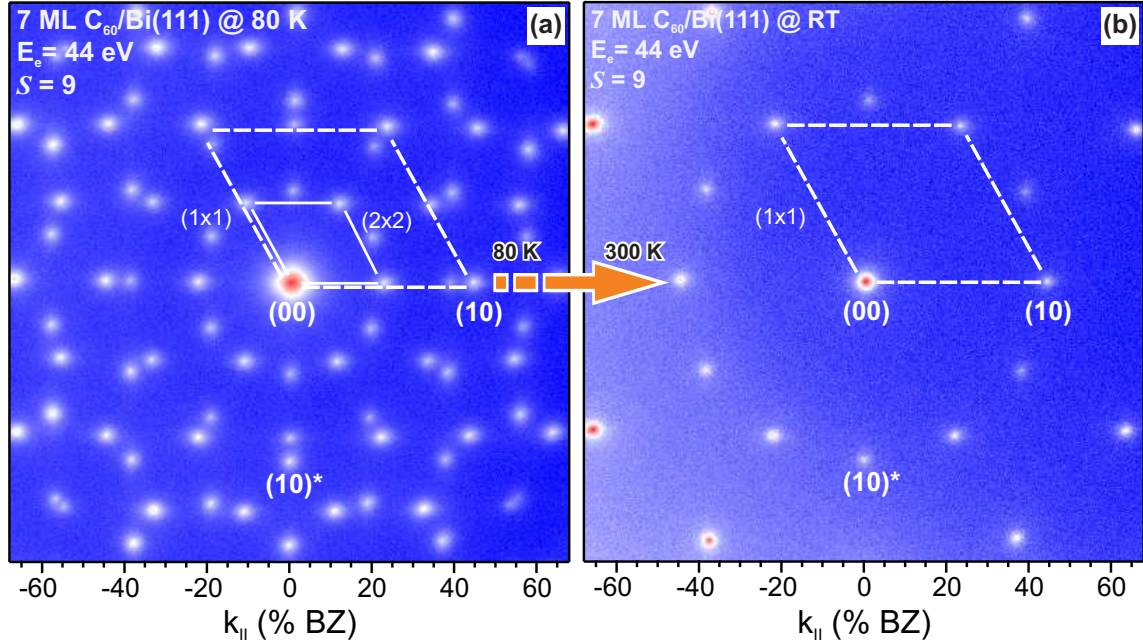


Abbildung 6.8: LEED-Bilder von 7 ML C_{60} auf $Bi(111)$ (a) bei 80 K bzw. (b) bei 300 K. Die Bilder wurden nach dem Abkühlen der Probe bis 80 K und bei Wiederaufheizen bis RT gescannt. Das bei 80 K aufgenommene LEED Bild zeigt (2×2) -Reflexe.

In Abbildung 6.10 ist die Änderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Beim Aufheizen der Probe, startend bei 80 K, dehnt sich die Gitterkonstante linear bis zu einer Temperatur von 210 K aus. Von dieser Temperatur an ändert die Gitterkonstante ihren Verlauf, sodass sie zwischen 210 K und 250 K von 9,498 Å auf 9,522 Å um 0,26 % gestiegen ist. Ab 250 K nimmt die Gitterkonstante mit der Temperatur, wie bei tiefen Temperaturen, wieder linear zu. Im Vergleich zur Messung von Katz [137] beginnt der Phasenübergang 50 K früher. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Katzs Messung mit Röntgenstrahlen durchgeführt wurde und somit nur der Volumenphasenübergang beobachtet werden konnte. Messungen die mit LEED durchgeführt wurden, zeigten wie in unserem Fall, dass dieser Phasenübergang bei Temperaturen $T < 230$ K stattfindet [138, 1]. Der Grund dafür ist, dass der Phasenübergang erst an der Oberfläche anfängt.

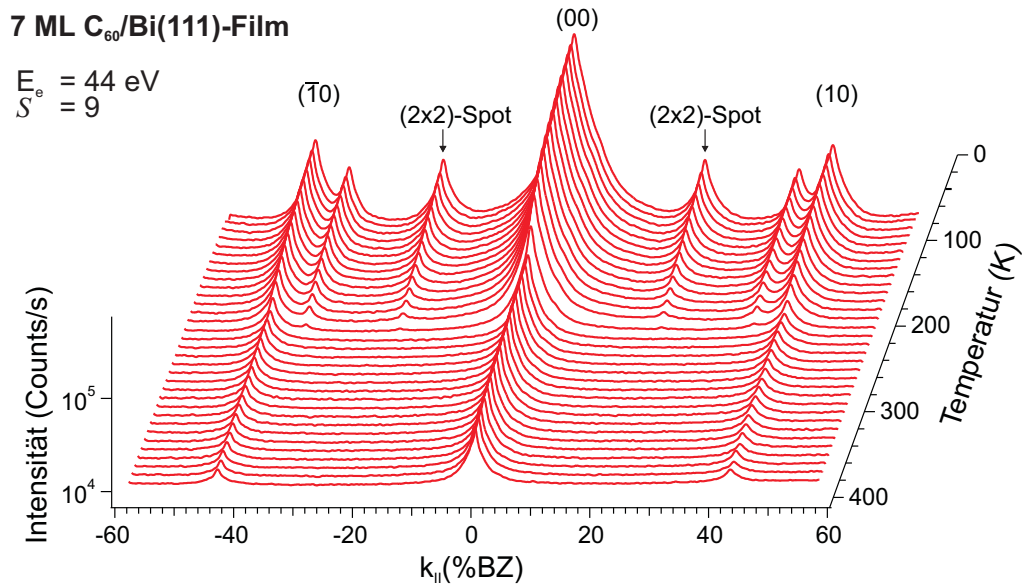


Abbildung 6.9: 1D-Profil eines 7 ML dicken C_{60} (111)-Films in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Profile wurden während des Aufheizens von 80 K bis 400 K bei einer Elektronenenergie von 44 eV ($S = 9$) aufgenommen. Alle 1D-Profilen wurden in logarithmischer Skala dargestellt. Ab einer Temperatur von 230 K sind die (2×2) -Reflexe nicht mehr vorhanden.

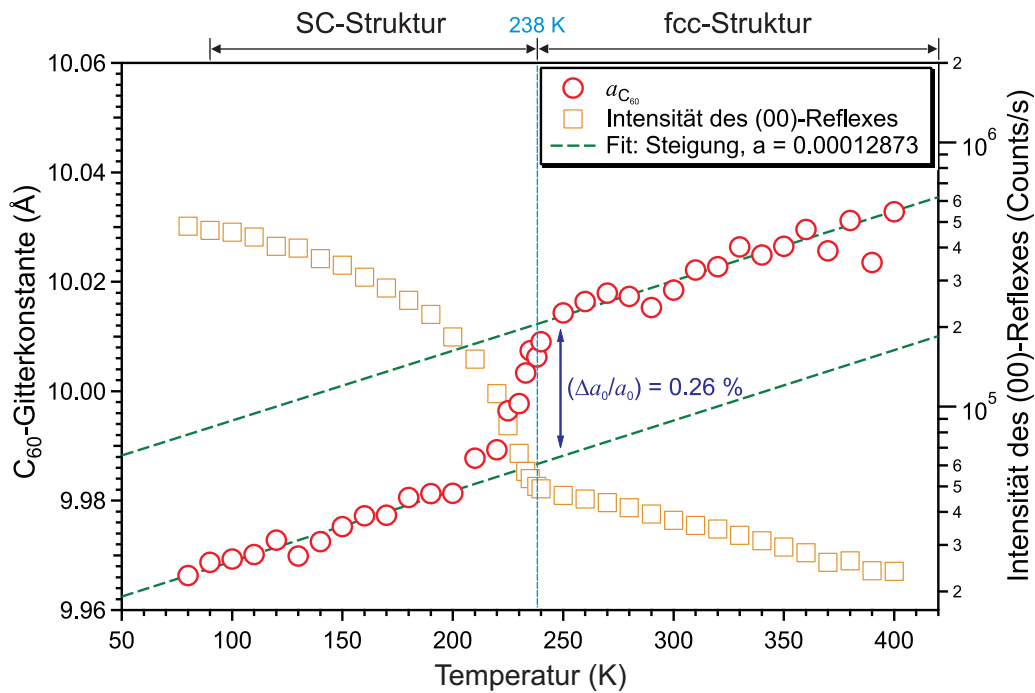


Abbildung 6.10: Die Gitterkonstante eines 7 ML dicken C_{60} (111)-Films in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Gitterkonstante wurde durch den Abstand zwischen dem (00)- und dem $(\bar{1}0)$ -Reflex aus den 1D-Profilen in Abbildung 6.9 bestimmt. Kalibriert wurde dieser Abstand mit Si(001).

Aus den Messdaten kann die Debye-Temperatur des C_{60} -Films ermittelt werden. Dabei wird die Intensität des (00)-Reflexes abzüglich des Untergrunds über die Intensität bei 80 K normiert. Die normierte Intensität wird in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, welches in Abbildung 6.11 zu sehen ist. Im Temperaturbereich von 80 K bis 238 K fällt die Intensität auf einer logarithmischen Skala exponentiell ab. Ab 238 K ist in der Auftragung ein linearer Abfall der Kurve zu beobachten. Da es sich um eine exponentielle Skala handelt, lässt sich an diesem linearen Verlauf ein Debye-Modell anfitten:

$$\frac{I(T)}{I(80K)} = A \cdot \exp(-\gamma \cdot T), \quad (6.3)$$

wobei $I(T)$ die Intensität des (00)-Reflexes, $I(80K)$ die Intensität des (00)-Reflexes bei 80 K und γ die Steigung ist. Aus der Gleichung 1.80 mit dem ermittelten γ kann eine Debye-Temperatur von $\Theta = 48$ K bestimmt werden. Im Vergleich mit dem Volumenwert 53,9 K [139] ist dieser Wert 6 K niedriger. Der Grund dafür ist, dass die Vibrationsamplitude der Oberflächenmoleküle viel größer als die von Volumenmolekülen ist [140].

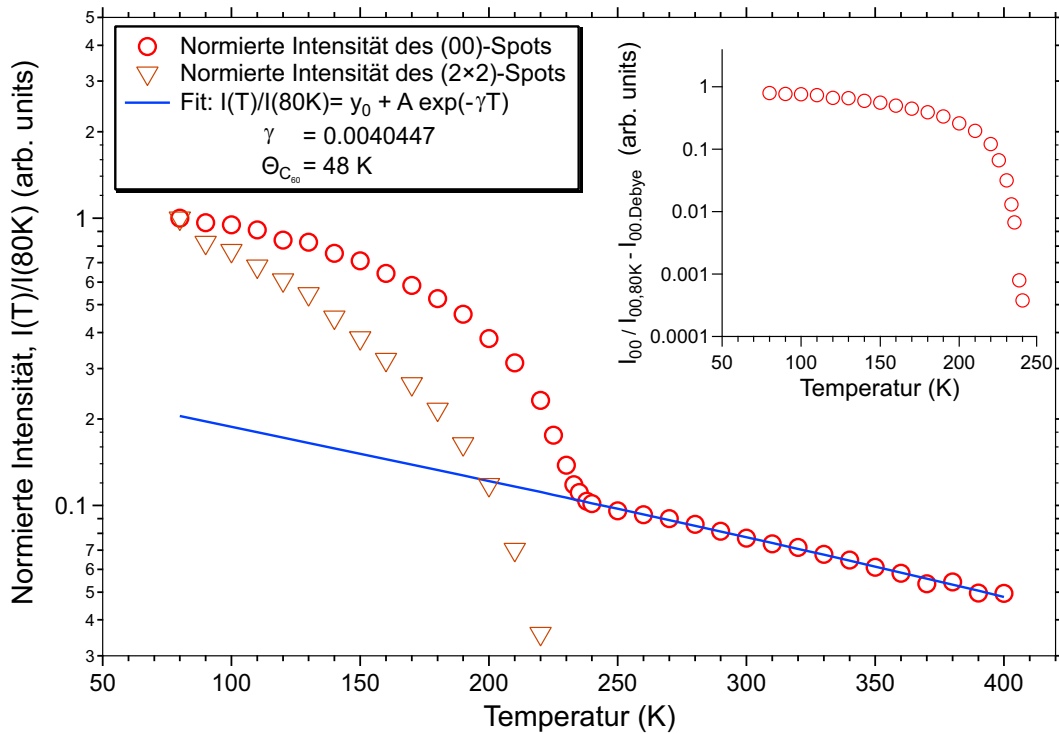


Abbildung 6.11: Logarithmische Auftragung der normierten Intensität des (00)- bzw. (2×2) -Reflexes über seiner Intensität bei 80 K in Abhängigkeit von der Temperatur beim Aufheizen von 80 K bis 400 K. Lineare Abnahme der Intensität ab $T = 238$ K während des Aufheizens. Die Kurve zwischen 238 K und 400 K wurde mit der Gleichung 6.3 gefittet. Aus der Steigung des Fittes ergibt sich die Debye-Temperatur des kubisch flächenzentrierten C_{60} -Kristallgitters, $\Theta_{C_{60}, fcc} = 48$ K. Im Inset ist die normierte Intensität nach Abzug des Debye-Waller-Beitrages gegen die Temperatur aufgetragen.

Die nichtexponentielle Abnahme der Intensität lässt sich erklären, wenn die Intensität der (2×2) -Reflexe während des Aufheizens beobachtet wird. Diese Intensität sinkt ebenfalls nichtexponentiell ab und ist ab Temperaturen von $T > 230$ K nicht nachweisbar (Abbildung 6.11). Daher ist wahrscheinlich der Beitrag der (2×2) -Überstruktur im (00)-Reflex dafür verantwortlich, dass der Verlauf der Intensität des (00)-Spots eine solche Form aufweist. Um den Beitrag der (2×2) -Überstruktur von der Intensität des (00)-Reflexes herauszufiltern, wird der Debye-Waller-Beitrag für die gemessenen Temperaturen subtrahiert. Dabei lässt sich dieser Beitrag mittels der Gleichung 6.3 ermitteln (die blaue Kurve in Abbildung 6.11). Die aus der (2×2) -Überstruktur resultierende Intensität des (00)-Reflexes ist gegen die Temperatur im Inset in der Abbildung 6.11 aufgetragen. In der logarithmischen Skala ist die Intensität fast konstant bis 220 K.

Zwischen 220 K und 240 K fällt die Intensität schnell ab. Dennoch handelt es sich nicht um einen abrupten Phasenübergang. Dies kann am Verlauf der Gitterkonstanten nachvollzogen werden. Wie im Fall der Schichtdickenabhängigen Messungen, handelt es sich im Temperaturbereich von 210 K bis 250 K nicht um die Zunahme der Gitterkonstanten mit der Temperatur, sondern um die Existenz der beiden Gitterkonstanten auf der Oberfläche. Dies bedeutet, dass beide Phasen (2×2) und (1×1) vorhanden sind. Daher kann dieser Übergang als Übergang mit gemischter Phase bezeichnet werden. Der Grund für das Auftreten der gemischten Phase ist, dass Stufen, Defekte und Korngrenzen lokal die Temperatur des Phasenübergangs ändern. Der Phasenübergang beginnt an den Stufenkanten und Korngrenzen bei Temperaturen unterhalb von 238 K, dann breitet er sich schrittweise überall auf der Oberfläche aus [141, 138].

6.3 Homoepitaxie von C_{60}

Die glatten $C_{60}(111)$ -Filme mit sehr wenigen Defekten bieten ein virtuelles Substrat zur Untersuchung des homoepitaktischen Wachstums des C_{60} -Kristalls. In diesem Abschnitt wird das Wachstum von C_{60} auf C_{60} -Filmen bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Desweiteren wird die Stufenhöhe durch die $G(S)$ -Analyse ermittelt.

6.3.1 Wachstum von C_{60} auf einem $C_{60}(111)$ -Film bei unterschiedlichen Temperaturen

Das Wachstum von C_{60} auf einem $C_{60}(111)$ -Film wird durch die Beobachtung der Intensität des (00)-Reflexes während des Verdampfens von C_{60} bei Substrattemperaturen zwischen 140 K und 400 K untersucht. Als Ausgangspunkt dient ein 3 ML dicker $C_{60}(111)$ -Film auf einem 26 nm dicken Bi(111)-Film. Solche C_{60} -Filme enthalten keine Beiträge einer Moiré-Struktur und weisen im Gegensatz zu den dickeren Filmen eine geringere Rauigkeit auf. Für die In-situ-Messungen beim Aufdampfen wurden die externe Geometrie (Abschnitt 2.5) und eine Elektronenenergie von 113 eV verwendet. Diese Energie entspricht der Gegen-Phase. Die Wahl dieser Phase beruht auf ihrer maximalen Empfindlichkeit auf die Rauigkeit der Oberfläche, wie im Abschnitt 1.1.4 gezeigt wurde.

Als Funktion der Verdampfungszeit ist die Intensität des (00)-Reflexes für verschiedene Wachstumstemperaturen in Abbildung 6.12 aufgetragen. Dabei wurde die Messung jeweils nach der Herstellung des 3 ML dicken C_{60} -Films und der Thermalisierung der Probe auf die gewünschte Temperatur durchgeführt. Beim Verdampfen von C_{60} bei 350 K nimmt die Intensität des (00)-Reflexes erst mit der Bedeckung ab und dann wieder zu. Dieses Verhalten wiederholt sich, sodass die Intensität mit einer bestimmten Periode oszilliert. Die periodische Oszillation der Intensität entspricht der RHEED-Oszillation und spiegelt das Lage-für-Lage-Wachstum von C_{60} wieder. Nach dem Aufdampfen der ersten Lage zeigt sich das erste Maximum der Periode. Im Vergleich zu der Intensität vor dem Aufdampfen ist dieser Wert jedoch geringer. Dies deutet darauf hin, dass bereits eine weitere Lage zu wachsen beginnt, bevor die erste Lage vollständig geschlossen ist. Die Amplitude der Oszillationen sinkt während des Verdampfens weiter, sodass sie nach dem Aufdampfen von 5 Lagen verschwindet. Die Abnahme der Oszillation kann als Zunahme der Rauigkeit des C_{60} -Films interpretiert werden.

Bei der Reduzierung der Substrattemperatur beim Schichtwachstum bis 220 K nimmt sowohl die Zahl der Oszillationen, als auch die Höhe der Amplitude ab. Bei einer Substrattemperatur von 220 K sind die Oszillationen nur noch schwach zu sehen. Eine

weitere Reduzierung der Wachstumstemperatur ($T < 220$ K) zeigt aber, dass die Intensität durch das Aufdampfen wieder zu oszillieren beginnt. Bei 170 K sind sogar bis zu 5 Oszillationen zu erkennen. Außerdem sinkt die Intensität im Temperaturbereich von 250 K bis 140 K durch das Aufdampfen von C_{60} erst fast linear und beginnt dann zu oszillieren.

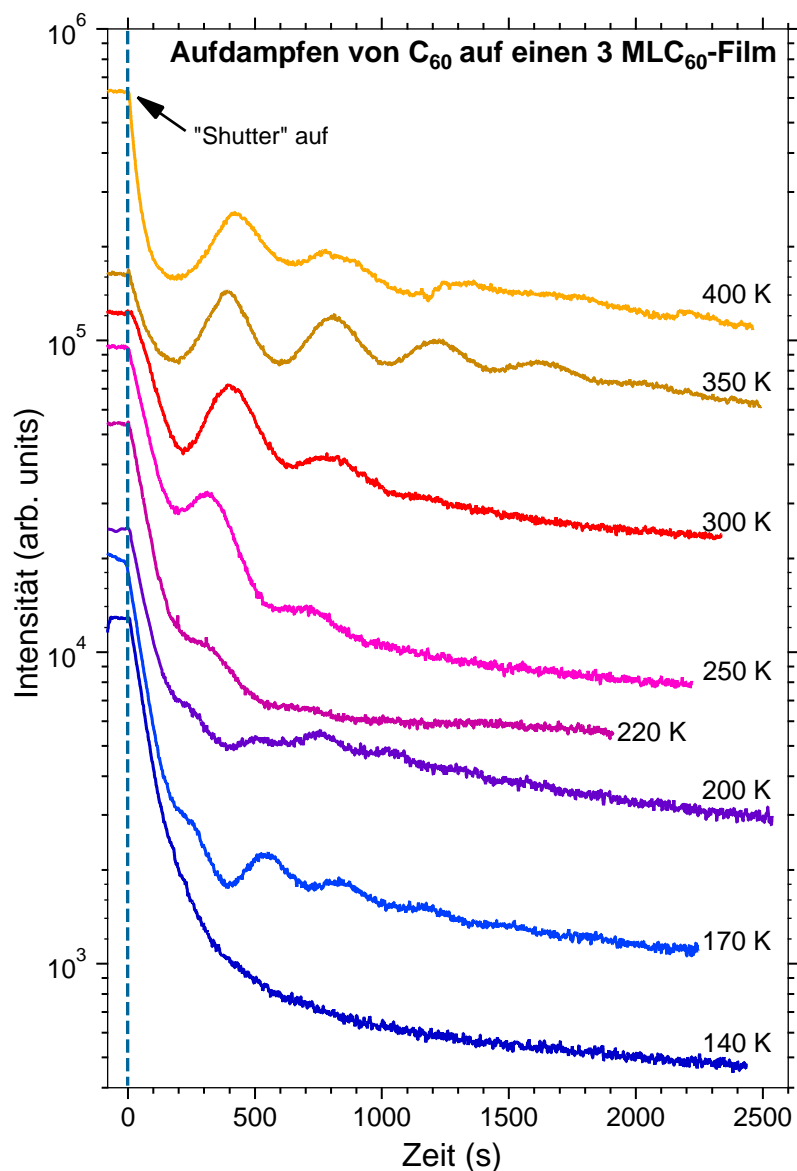


Abbildung 6.12: *In-situ* Messung der Intensität des (00)-Reflexes während des Aufdampfens von C_{60} auf einen 3 ML dicken C_{60} -Film ($C_{60}/\text{Bi}(111)$ -Film). Die Kurven wurden in der Nähe der Gegenphase $S = 0,58$ aufgenommen.

Ein solches Verhalten der RHEED-Intensität beim Wachstum von Filmen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen wurde experimentell bei Metallen wie Platin beobachtet [142] und auch durch Monte-Carlo-Simulationen bestätigt [143]. Beim Aufdampfen werden die Atome, die sich auf einer höheren Lage befinden daran gehindert, sich über die Stufenkante herabzubewegen. Daher bilden sich auf der Oberfläche 3D-Inseln und der Film raut auf. Durch das Aufheizen des Substrates gewinnen die Atome Energie und es wird ab einer bestimmten Temperatur die sogenannte Ehrlich-Schwoebel Barriere [144, 145] überwunden und ein 2D-Wachstum bevorzugt. Aus diesem Grund ist im Fall von C_{60} -Molekülen, die als Atome betrachtet werden können, bei hohen Temperaturen das Lage-für-Lage-Wachstum zu beobachten. Bei niedrigen Wachstumstemperaturen sind die Inseln wegen der geringeren Diffusionslänge des aufgedampften Teilchens sehr klein, sodass sich die Ehrlich-Schwoebel Barriere nicht ausbildet. Bei tiefer Temperatur fängt deshalb der Film im Lage-für-Lage-Modus zu wachsen. Das lineare Verhalten der Intensität beim Aufdampfen im Temperaturbereich zwischen 250 K und 140 K entsteht dadurch, dass sich bei der Startphase des Wachstums hauptsächlich isolierte C_{60} -Moleküle wegen ihrer sehr geringen Mobilität auf der Oberfläche bilden [146].

6.3.2 $G(S)$ -Kurve: Bestimmung der Stufenhöhe von $C_{60}(111)$ -Filmen

Bei der Homoepitaxie ist es neben dem Lage-für-Lage-Wachstum auch wichtig, ob das System in Mono-, Bi- oder auch in Trilagen wächst. Diese drei Wachstumsarten können durch die Bestimmung der Stufenhöhe einer Insel unterschieden werden. Es gibt viele Möglichkeiten, die Stufenhöhe zu bestimmen, z.B. mit Hilfe eines STMs. Präziser ist aber die $G(S)$ -Analyse (Abschnitt 1.1.5.2), welche sich mit SPA-LEED durchführen lässt. Die Beugungsmethode gibt auch einen Mittelwert über einen großen Bereich an. Zur besseren $G(S)$ -Analyse soll ein Zwei-Schicht-System vorbereitet werden. Dabei ist ein Zwei-Schicht-System ein glatter Film, auf dem sich nur Inseln mit einer Höhe von maximal einer Lage auf einer glatten Oberfläche bilden. Für eine ausreichende Statistik zur Bestimmung der Inselhöhe wird zusätzlich eine Bedeckung von einer halben Lage benötigt, da bei dieser Bedeckung die Schulter eine maximale Intensität bei der Gegenphase erreicht (Abschnitt 1.1.5.2). Die Bedeckung lässt sich durch die Beobachtung der Intensität während des Aufdampfens bestimmen. Zu diesem Zweck wurden 1,5 Lagen auf einem glatten 3 ML dicken C_{60} -Film bei 170 K aufgedampft. Das Verdampfen fand bei tiefen Temperaturen statt, da die Intensität der Reflexe bei dieser Temperatur wegen des Debye-Wall-Effekts sehr hoch ist und die Profile im Vergleich zu den Profilen bei

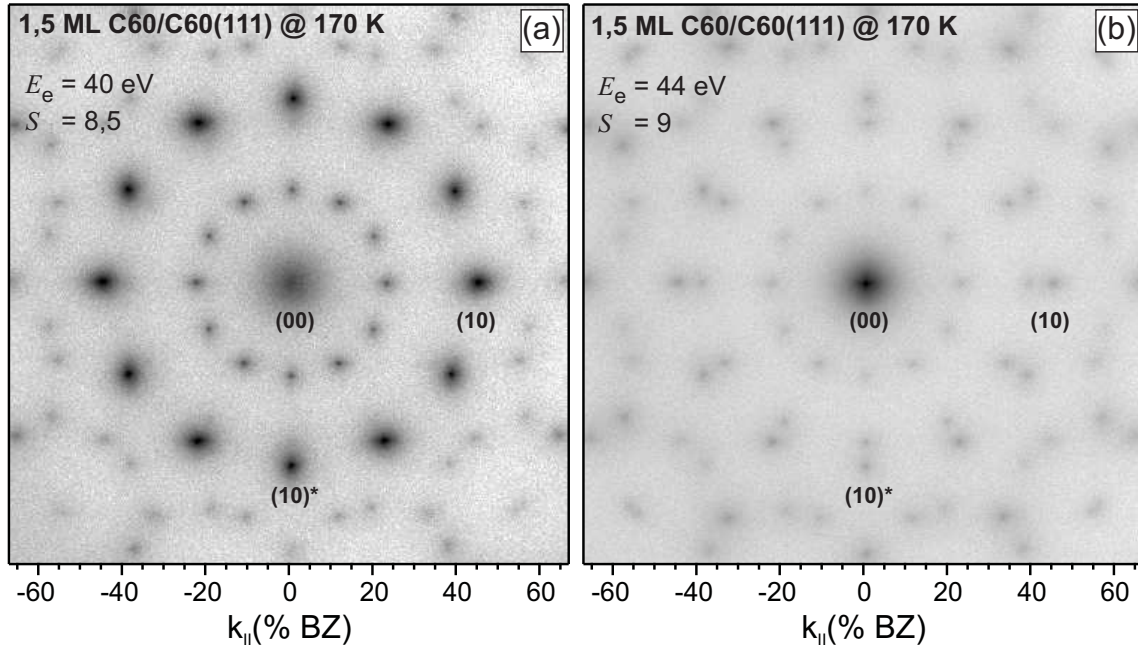


Abbildung 6.13: LEED-Bilder von 1,5 ML C_{60} auf einem 3 ML $C_{60}(111)$ -Film. Die Bilder wurden bei 170 K und einer Energie von (a) 40 eV bzw. (b) 44 eV entsprechend einer Phase (a) $S = 8,5$ bzw. (b) $S = 9$ aufgenommen. Im Vergleich zu Bild 6.3 ist der (00)-Reflex in Abbildung (a) wegen der konstruktiven Überlagerung der Elektronen bei der Gegenphase breiter.

hohen Temperaturen besser für die Auswertung geeignet sind. Obwohl die Intensität während des Verdampfens bei 350 K besser ausgeprägte Oszillationen als bei 170 K zeigt, entsteht um den (00)-Reflex eine Schulter mit geringerer Intensität. Daher wurde das Aufdampfen bei 170 K bevorzugt.

In Abbildung 6.13(a) ist das LEED-Bild bei der Gegenphase ($S = 8,5$) zu sehen. Das Beugungsbild zeigt deutlich, dass die Hauptreflexe sehr breit sind im Vergleich zu denen bei der In-Phase-Bedingung ($S = 9$) aufgenommenen Bildern (Abbildung 6.13(b)). Dies deutet darauf hin, dass die Oberfläche rau ist. Zur $G(S)$ -Analyse werden 1D-Profilen durch den (00)-Reflex elektronenenergieabhängig aufgenommen. Diese sind in Abbildung 6.14 gegen die Wurzel der Elektronenenergie, wegen der unbekannten Höhe einer Insel und der Phase aufgetragen. Aufgrund des Debye-Waller-Effekts konnten keine Messungen bei einer Elektronenenergie über 50 eV stattfinden. Wie erwartet, besteht der (00)-Reflex aus einem Zentralreflex und einer Schulter bzw. einem diffusen Anteil [147]. Die Intensität des Zentralspots ändert sich periodisch mit der Wurzel der Energie. Während der Anteil der Spitze eine maximale Intensität zeigt, ist der Anteil der Schulter demzufolge minimal. Nach der Substruktion des Untergrunds lässt sich das 1D-Profil mit zwei Lorentz-Funktionen beschreiben. Um den Formfaktor auszuschlie-

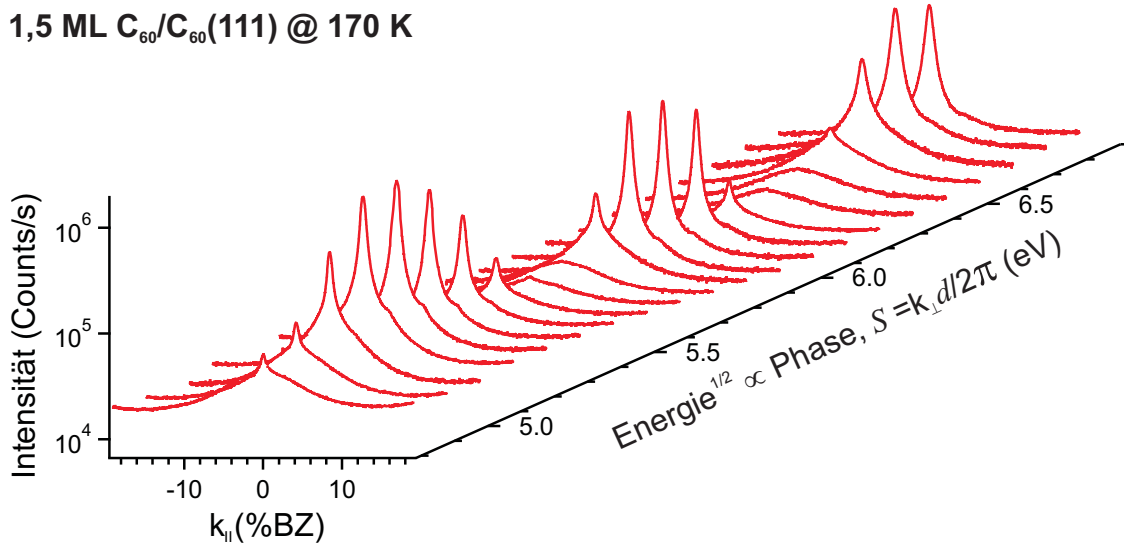
1,5 ML C₆₀/C₆₀(111) @ 170 K

Abbildung 6.14: 1D-Profil des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von der Wurzel der Energie. Die Profile wurden bei 170 K nach dem Aufdampfen von 1,5 ML C₆₀ auf 3 ML eines C₆₀(111)-Films bei 170 K aufgenommen. Alle Profile sind in der logarithmischen Skala dargestellt. Die Form des 1D-Profils ändert sich periodisch mit der Wurzel der Energie. Der Zentralreflex ist bei der Gegenphase wegen der destruktiven Überlagerung der Elektronen an den Stufen nicht zu sehen.

ßen, wurde die integrale Intensität des Zentralreflexes ($I_{\text{Zentralreflex}}$) über die gesamte integrale Intensität ($I_{\text{Gesamt}} = I_{\text{Zentralreflex}} + I_{\text{Schulter}}$) normiert (I_{Schulter} : integrale Intensität des diffusen Anteils) [148].

Die normierte integrale Intensität des (00)-Reflexes ist in Abbildung 6.15 in Abhängigkeit von der Wurzel der Elektronenenergie ($G(S)$ -Kurve) aufgetragen. Dabei zeigt die normierte integrale Intensität ein oszillierendes Verhalten, welches durch eine Kosinus-Funktion gut beschreibbar ist. Dies deutet darauf hin, dass ein perfektes Zwei-Schicht-System vorhanden ist (Abschnitt 1.1.5.2). Bei einem Mehr-Schicht-System besteht die $G(S)$ -Kurve aus Gauß-Funktionen (Abschnitt 1.1.5.3). Durch das Bragg-Maximum lassen sich die Phasen zuordnen. Aus der Phase und der zugehörigen Elektronenenergie wird mittels der Gleichung 1.16 die Höhe einer Insel ermittelt. Es ergibt sich ein Wert von 8,189 Å, was dem Abstand zwischen zwei atomaren Lagen entspricht. Daraus folgt, dass im Gegensatz zu Bismut [125] (Bilagen) der C₆₀-Film in [111]-Richtung in Monolagen wächst.

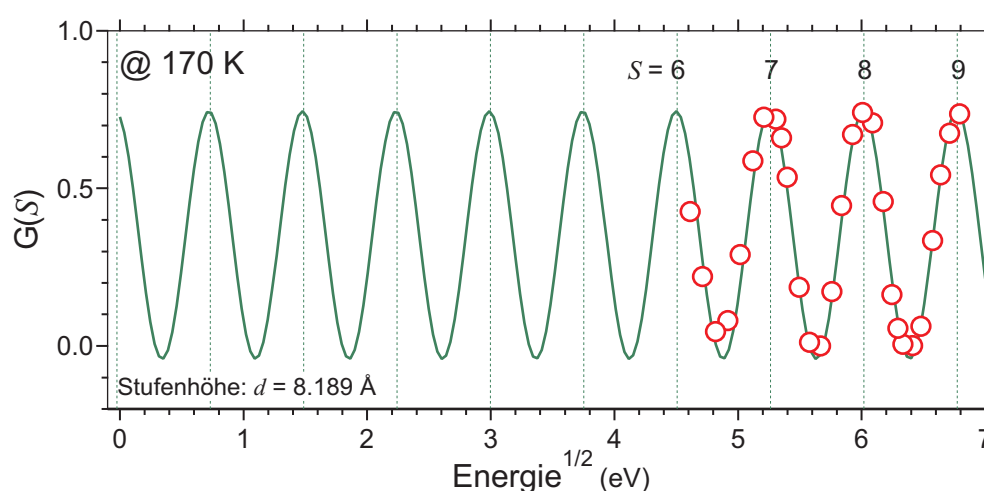


Abbildung 6.15: Normierte integrale Intensität der zentralen Spitze vom (00)-Reflex in Abhängigkeit von der Wurzel der Energie, $G(S)$ -Kurve. Die Kurve wurde mit einer Kosinus-Funktion gefittet. Aus der Gleichung 1.16 ergibt sich eine Stufenhöhe von 0,8189 nm

6.3.3 Ausheilprozess

Nach dem Aufdampfen von 1,5 ML auf 3 ML C₆₀ wurde der Film schrittweise bis 400 K aufgeheizt. Damit lässt sich der Film, durch die Anregung der Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche, ausheilen. Zur Beobachtung des Ausheilprozesses wurden, jeweils alle 10 K, ein 1D-Profil von dem (00)-Reflex entlang der (10)*-Richtung bei der Gegenphase ($E_e = 40,3 \text{ eV}$, $S = 8,5$) aufgenommen. Bei dieser Phase interferieren die Elektronen an einzelnen Stufen destruktiv, sodass die Intensität des (00)-Reflexes ihr Minimum und gleichzeitig der diffuse Anteil sein Maximum erreicht (Abschnitt 1.1.5.2). Im diffusen Anteil steckt die Information über die Rauigkeit der Oberfläche. In Abbildung 6.16 sind die Profile und die Änderung der Intensitätsverteilung des (00)-Reflexes mit der Temperatur beim Aufheizen dargestellt.

Direkt nach dem Aufdampfen bei 170 K zeigt der (00)-Reflex breitere Schultern um den Zentralreflex, wie in Abbildung 6.16 zu sehen ist. Dies weist darauf hin, dass sich auf der Oberfläche durch das Aufdampfen von C₆₀ Inseln gebildet haben. Beim Ausheilen sinkt die Intensität des Zentralenreflexes, sodass der Zentralreflex ab 220 K nicht mehr zu sehen ist. Bei 340 K taucht er wieder auf und seine Intensität nimmt mit steigender Temperatur zu, bis die Schultern bei 400 K nicht mehr vorhanden sind. In Abbildung 6.17 ist die Spitzenintensität gegen die Temperatur in logarithmischer Skala aufgetragen. Dabei werden 3 Bereiche unterschieden. Im ersten Temperaturbereich, 170 K-230 K, nimmt die Spitzenintensität linear ab. Im zweiten Bereich, 230 K-310 K, bleibt sie dann fast konstant, um dann im dritten Bereich, 310 K-400 K, stark zuzu-

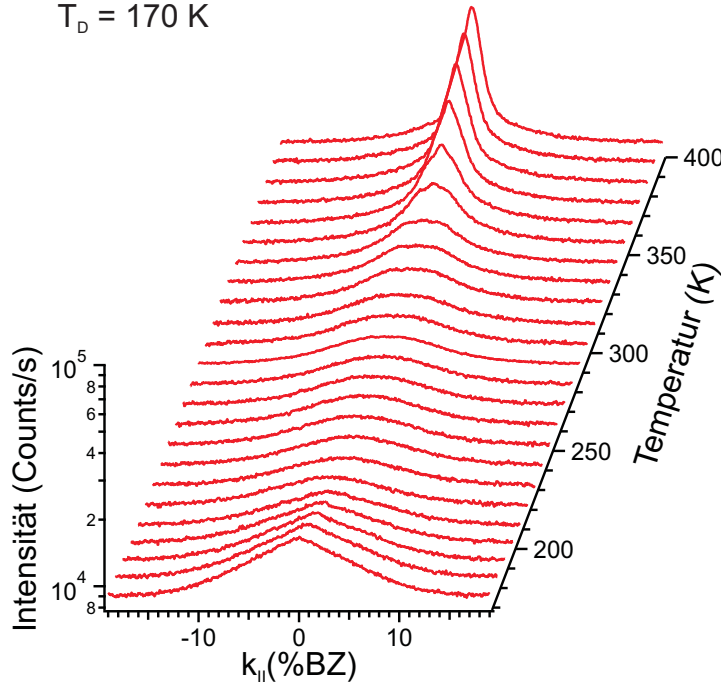
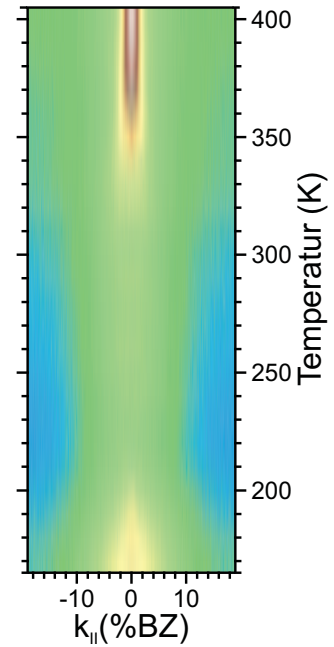
(a) 1,5 ML C_{60}/C_{60} -Film: $T_D = 170$ K**(b) Intensität des (00)-Reflexes**

Abbildung 6.16: (a) 1D-Profil des (00)-Reflexes von 1,5 ML C_{60} auf einem C_{60} -Film in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Profile wurden nach dem Aufdampfen bei 170 K während des Ausheilens bis 400 K bei einer Elektronenenergie von 40 eV bzw. einer Phase $S = 8,5$ aufgenommen. Alle 1D-Profil sind logarithmisch dargestellt. (b) Intensitätsverteilung der 1D-Profil des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur.

nehmen. Die lineare Abnahme der Spitzenintensität während des Aufheizens bis 230 K lässt sich dadurch erklären, dass in diesem Temperaturbereich die Intensität der (2×2) -Überstruktur mit steigender Temperatur stark abnimmt und damit auch die Intensität des (00)-Reflexes. Daher ist die Intensität auch nur bis 230 K gesunken, denn dort findet ein Struktur-Phasenübergang von (2×2) - zu (1×1) -Struktur statt.

Um die Änderung der Form des Reflexprofils ab 230 K zu erklären, wird die Halbwertsbreite der Schulter ermittelt, da in die HWB die mittlere Inselbreite eingeht [30, 31] (Abschnitt 1.1.5.4). Die Profile wurden durch die Überlagerung von zwei Lorentz-Funktionen angefitet, da die Profile einen Henzler-Ring aufweisen [149, 150]. Aus der Theorie soll der Zentralreflex gaußförmig sein. Im Fall C_{60} auf Bi ist es aber erlaubt, diesen Reflex mit einer Lorentz-Funktion zu beschreiben, da der C_{60} -Film die Rauigkeit des Substrates aufweist.

Im Temperaturbereich von 170 K bis 310 K bleibt die Halbwertsbreite des diffusen Anteils mit steigender Temperatur fast konstant (Abbildung 6.17). Ab 310 K nimmt diese linear ab. Entsprechend hat sich die mittlere Inselbreite beim Aufheizen bis 310 K nicht

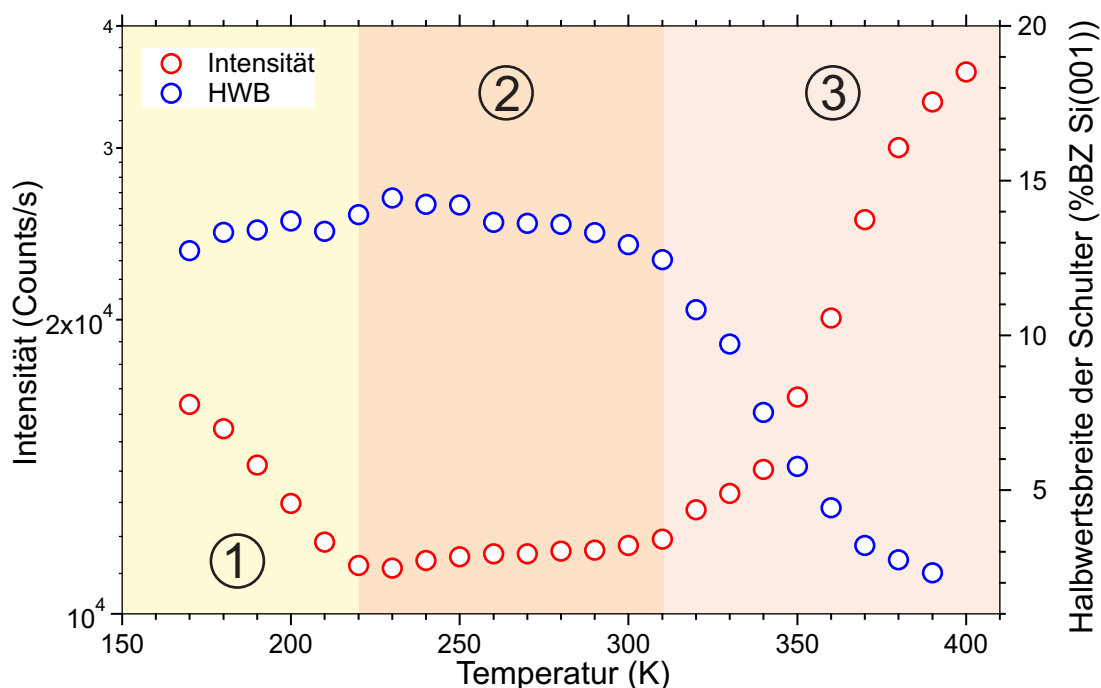


Abbildung 6.17: Abhängigkeit der Spitzenintensität (Rote Kreise) bzw. der Halbwertsbreite des diffusen Anteils (Blaue Kreise) von der Temperatur während des Ausheilens der $C_{60}(111)$ -Oberfläche nach dem Aufdampfen von 1,5 ML C_{60} bei 170 K.

verändert. Ab 310 K werden die Inseln mit der Temperatur breiter. Dieses Phänomen lässt sich durch die Ostwald-Reifung erläutern [151]. Durch Aufheizen der Oberfläche wird ab einer bestimmten Temperatur die Auflösung der kleineren Insel thermisch aktiviert. Die aufgelösten Moleküle werden in Richtung der größeren Inseln diffundieren. Folglich werden die größeren Inseln noch größer. Dieser Prozess verstärkt sich mit zunehmender Temperatur. Daher wird die HWB des diffusen Anteils mit der Temperatur kleiner. Diese HWB nähert sich mit steigender Temperatur nicht asymptotisch einem bestimmten Wert. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Inselbreite die Transferbreite des SPA-LEED überschritten hat und sich die Breite der Inseln nicht mehr mit steigender Temperatur verfolgen lässt. Die Vergrößerung der Insel beim Ausheilen hat zur Folge, dass sich die Rauigkeit des Films verringert. Aus diesem Grund ist eine Zunahme der Spitzenintensität ab 310 K zu beobachten.

7 Kapitel 7 **Zusammenfassung und Ausblick**

7.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Heteroepitaxie von Graphen auf Ir(111) und C₆₀ auf Bi(111)/Si(001) untersucht werden. Durch den Einsatz einer hochauflösenden niederenergetischen Elektronenbeugung (SPA-LEED) wurden Informationen über das Wachstum, die Morphologie und den Spannungszustand gewonnen. Dies wird in den folgenden Abschnitten zusammengefasst.

Wachstum von Graphen auf Ir

Die Methode CVD bei verschiedenen Temperaturen durch den Einlass von Ethen bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar bietet die Möglichkeit, Graphen sowohl aus Domänen mit unterschiedlichen Orientierungen, als auch aus nur einer einzigen Domäne auf Ir(111) herzustellen. Wachstumstemperaturen unterhalb von 1530 K führen dazu, dass sich 3 verschiedenen Domänen auf dem Substrat bilden. Die Domänen sind mit einer Drehung von 0°, 30° und zufällige Drehung bezüglich der $[11\bar{2}]$ -Richtung des Substrats orientiert. Bei einer Wachstumstemperatur von 1000 K ist die zufällig gedrehte Domäne dominant. Mit der Erhöhung der Wachstumstemperatur nimmt die Bedeckung mit den zufällig gedrehten Domänen ab. Gleichzeitig bilden sich auf dem Substrat mehr und mehr die 0°- und die 30° Domänen. Zusätzlich beschränkt sich die Winkelverteilung der zufällig gedrehten Domänen.

Neben den 3 verschiedenen Domänen entstehen auf Ir(111) auch Domänen mit Drehwinkeln kleiner als 2°. Der Drehwinkel dieser Domänen hängt von der Wachstumstemperatur ab. Je höher die Temperatur ist, desto geringer ist der Drehwinkel. Bei den angesprochenen Wachstumstemperaturen ist die Einrastebedingung von Graphen mit dem Substrat sowohl für die 0°-Domäne als auch für diese Domänen erfüllt.

Relaxation von Graphen auf Ir(111)

Durch das Verfolgen der Verspannung im Graphen auf Ir(111) konnten Informationen über die Entstehung der Falten in Graphen gewonnen werden und die Vermutung

wurde bestätigt, dass die Falten sich wegen des großen Unterschieds zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Graphen und dem vom Substrat bilden. Beim Wachstum von Graphen bei hohen Temperaturen entsteht erst eine Graphen-Schicht auf dem Substrat, die die Gitterkonstante von Graphit aufweist. Während des Abkühlens auf RT schrumpft diese Schicht mit dem Substrat und es bildet sich eine Druckverspannung. Bei einer Druckverspannung von -0,36 % relaxiert das Graphen wieder, indem sich Falten in dieser Schicht bilden. Dabei wird die Aktivierungsenergie der Faltenbildung überwunden. Bei dem gesamten Abkühlprozess auf RT wurde etwa 2/3 der Verspannung durch die Falten abgebaut, wobei etwa 1/3 der Druckspannung in der Graphen-Schicht geblieben ist. Beim Aufheizen expandiert das Graphen mit dem Substrat, bis die Aktivierungsenergie zum Auflösen der Falten überwunden wird. Erst nachdem alle Falten verschwunden sind, dehnt sich das Graphen wieder mit dem Substrat aus.

Verspannungsnachweis von Bi(111)-Filmen auf Si(001)

Es wurde eine neue Methode zur präzisen Bestimmung des Verspannungszustandes anisotrop verspannter Filme vorgestellt, welche nicht durch die Optimierung des Messgeräts erfolgt. Diese Methode ist robust und während des Aufdampfens, des Ausheilens oder weiterer Prozesse, auch bei variierenden Temperaturen verwendbar, da im Wesentlichen nur der Relativabstand in die Auswertung der Beugungsbilder eingeht. Als Beispiel für die Anwendung der Methode wurde die Kinetik der Relaxationsprozesse von Bi-Filmen auf Si(001) mit *in-situ* Elektronenbeugung beobachtet. Dabei wächst als Ausgangspunkt eine dünne, geschlossene und verspannte Bi-Schicht. Mit steigender Schichtdicke bilden sich sofort Versetzungen, deren Dichte weiter zunimmt, was zu einer schnellen Relaxation des Gitterparameters in Richtung des Volumenwertes führen.

Heteroepitaxie von C₆₀ auf Bi(111)/Si(001) und Homoepitaxie von C₆₀

Die C₆₀-Filme auf Bi(111)/Si(001) wurden in zwei Schritten hergestellt. Bei 80 K wird erst etwa 0,1 ML verdampft, welches als initialisierende Nukleationsphase bezeichnet wird. Dann wird bei 450 K weiteres C₆₀ bis zu der gewünschten Dicke aufgedampft. Die Durchlässigkeit der C₆₀-Moleküle und der fast identischen C₆₀(111)-Gitterkonstanten mit dem Nächste-Nachbar-Abstand von Bi(111) führen dazu, dass sich in der ersten C₆₀-Lage ein Moiré-Muster bildet. Die Periodizität des Moiré-Musters entspricht dem fünffachen der Gitterkonstanten von C₆₀(111). Außerdem wächst C₆₀ auf Bi(111) mit

einer Kommensurabilität von $5 \times a_{\text{C}_{60}}$ zu $11 \times a_{\text{Bi}}$. Diese Kommensurabilität fordert, dass die erste Lage verspannt wächst ($\varepsilon = -0,432\%$). Nachdem die erste Lage C_{60} geschlossen ist, beginnt die zweite Lage zu wachsen. Ab dieser Lage weist der C_{60} -Film die Volumeneigenschaften auf. Seine Periodizität ist mit der des Volumens identisch und seine Oberfläche zeigt die (2×2) -Überstruktur der geordneten Phase eines C_{60} -Kristalls.

Die Untersuchung des bekannten Phasenübergangs (geordnete zur ungeordneten Phase) bei einem dicken C_{60} -Film (7 ML) zeigt durch die Messung der Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur, dass, neben der geordneten und der ungeordneten Phase, auch eine gemischte Phase im Temperaturbereich von 210 K bis 250 K vorhanden ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ab 210 K der Phasenübergang an den Stufenkanten und Korngrenzen beginnt und sich dann schrittweise mit der Temperatur überall auf der Oberfläche ausbreitet. Aus der temperaturabhängigen Messung der Intensität ergibt sich für diesen Film eine Oberflächen-Debye-Temperatur von $\Theta = 48$ K. Die dünnen geschossenen C_{60} -Filme mit den Volumeneigenschaften und einer geringeren Rauigkeit ermöglichten die allererste Untersuchung von Nukleation und Wachstum eines molekularen, homoepitaktischen Systems ($\text{C}_{60}/\text{C}_{60}(111)$). Der C_{60} -Film wächst bei einer Temperatur von 350 K Lage-für-Lage. Mit zunehmender Wachstumstemperatur entwickelt sich dies zu einem Step-flow-Wachstum. Bei Temperaturen unterhalb von 350 K bevorzugt der Film die Bildung von 3D-Inseln, was zur schnellen Aufrauung des Films führt. Dies verstärkt sich mit Abnahme der Wachstumstemperatur. Die Aufrauung mit sinkender Temperatur ist ein Hinweis auf die Existenz der Ehrlich-Schwoebel Barriere an den Stufenkanten. Das Wachstumsverhalten vom C_{60} -Film ähnelt dem von Platin. Wie die meisten Metalle wächst auch C_{60} in Monolagen.

7.2 Ausblick

Es bieten sich weitere Messungen beim Wachstum von Graphen auf Ir(111) an. Die bisherige Herstellung von Graphen wurde entweder bei hohem (SPA-LEED-Messung bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und PEEM bei $1 \cdot 10^{-7}$ mbar) oder niedrigem (STM-Messung bei $2 \cdot 10^{-9}$ mbar) Einlassdruck von Ethen durchgeführt. Eine druckabhängige Messung ist bisher nicht vorhanden. Daher ist es sinnvoll, das Graphen bei verschiedenen Einlassdrücken herzustellen. Dabei sollte untersucht werden, wie sich das Wachstum von Graphen mit dem Einlassdruck verhält.

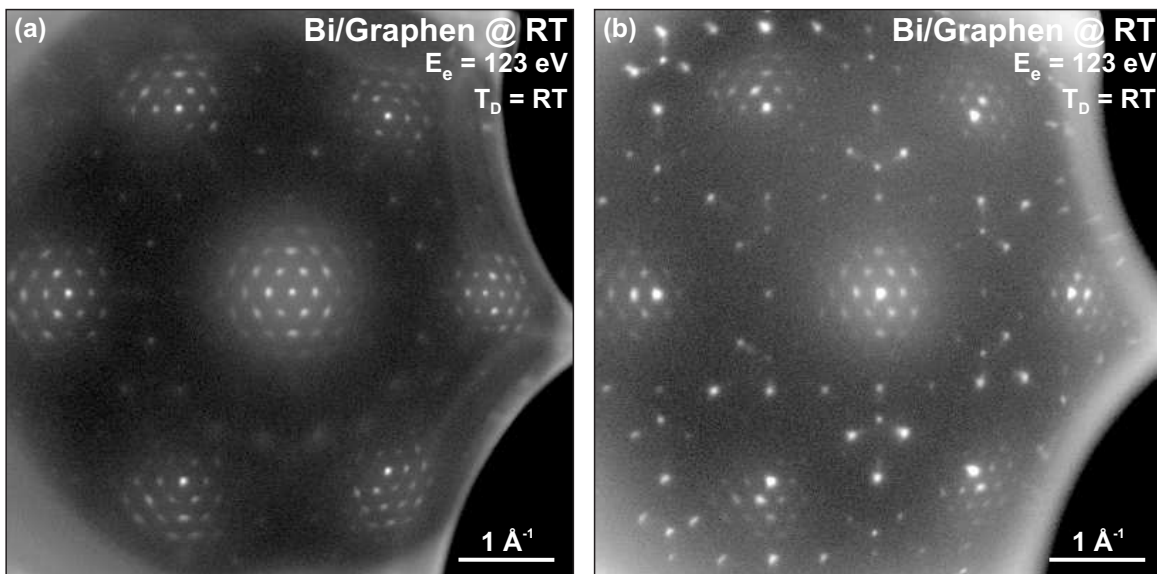


Abbildung 7.1: Beugungsbilder von einer Sublage Bi auf Graphen/Ir(111) (a) direkt nach dem Aufdampfen bei RT und (b) nach dem Aufheizen bis 440 K.

LEEM-Messungen zeigen, dass sich die Falten bei einer Temperatur bilden, die im Vergleich zu der Wachstumstemperatur 400 K niedriger ist [51]. Diese Temperatur spiegelt sich bei den SPA-LEED-Messungen durch ein globales Minimum der Gitterkonstante beim Abkühlen und einer Druckverspannung von -0,36 % wider (Abschnitt 4.4). Gezielt könnte Graphen bei niedrigeren Temperaturen ($T < 1530$ K) hergestellt werden, so dass bei diesem Film durch die Messung der Gitterkonstanten eine Temperaturdifferenz zwischen Wachstum und Faltenbildung nachgewiesen werden kann.

Das Wachstum von Metallen wie Ir, Pt und W auf Graphen/Ir(111) führt zur Bildung einer Überstruktur von Clustern [152, 153], welche bis 500 K stabil sind. Die Cluster entstehen genau an der Stelle des Moiré-Musters. Interessant ist auch die Untersuchung

des Wachstums von Halbmetallen auf Graphen. Als Kandidat kann Bi in Frage kommen. Eine Messung nach dem Aufdampfen von einer Sublage von Bi auf Graphen ist im Beugungsbild in Abbildung 7.1 zu sehen. Dabei wurde Bi bei RT aufgedampft und dann wurde die Probe bis 440 K aufgeheizt. Neben den Ir- und Moiré-Reflexen bilden sich noch weitere Reflexe aus. Dies deutet darauf hin, dass durch Bi die Oberfläche des Graphens rekonstruiert wird. Aktuelle Studien zeigen, dass durch Bi die Graphen-Schicht dotiert wird [154, 155]. Es ist daher von großer Bedeutung, zu untersuchen, wie die Dotierung von der Struktur von Bi auf Graphen abhängt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass SPA-LEED eine geeignete Methode zur Untersuchung von Graphen ist. Durch die Beugungsmethode konnten Strukturdefekte und Verspannungen in Graphen über einen großen Bereich genauer analysiert werden. Als nächstes System kann Graphen/Ru/Sphire (Ru: Ruthenium) [156] in Frage kommen. Dieses System bietet die Möglichkeit, Graphen auf Isolator aufzuwachsen. Dabei dient eine Ru-Dünnschicht als virtuelles Substrat zum Wachstum von Graphen auf Saphir. Durch Ätzen wird die Metallschicht entfernt und auf dem Substrat bleibt nur das Graphen mit guter Kristallqualität übrig. Mit SPA-LEED kann dann untersucht werden, wie die Defekte in Ru-Filmen die Struktur des Graphens beeinflussen.

Literaturverzeichnis

- [1] P. J. Benning, F. Stepniak, and J. H. Weaver, Electron-diffraction and photoelectron-spectroscopy studies of fullerene and alkali-metal fulleride films, *Phys. Rev. B* **48**, 9086 (1993). [ii](#), [104](#), [113](#)
- [2] G. Springholz, Strain contrast in scanning tunneling microscopy imaging of sub-surface dislocations in lattice-mismatched heteroepitaxy, *Applied Surface Science* **112**, 12 (1997). [1](#)
- [3] R. Labusch, Conductivity and Photoconductivity at Dislocations, *J. Phys. III* **7**, 1411 (1997). [1](#)
- [4] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, and R. M. Fleming, C₆₀ thin film transistors, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 121 (1995). [1](#)
- [5] Hongkun Park, Jiwoong Park, Andrew K. L. Lim, Erik H. Anderson, A. Paul Alivisatos and Paul L. McEuen, Nanomechanical oscillations in a single-C₆₀ transistor, *Nature* **407**, 57 (2000). [1](#)
- [6] S. K. et al, C₆₀ thin-film transistors with high field-effect mobility, fabricated by molecular beam deposition, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4**, 371 (2003). [1](#)
- [7] Orb Acton, Guy Ting, Hong Ma and Alex K.-Y. Jen, Low-voltage high-performance C₆₀ thin film transistors via low-surface-energy phosphonic acid monolayer/hafnium oxide hybrid dielectric, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 083302 (2008). [1](#)
- [8] F. Schwierz, Graphene transistors, *Nature Nanotechnology* **5**, 487 (2010). [1](#)
- [9] A. K. Geim and K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat Mater* **6**, 183 (2007). [1](#), [41](#)
- [10] A. K. Geim, Graphene: Status and Prospects, *Science* **324**, 1530 (2009). [1](#), [41](#)
- [11] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009). [1](#), [41](#)
- [12] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene, *Science* **315**, 1379 (9). [1](#), [41](#)
- [13] J. Scott Bunch, Scott S. Verbridge, Jonathan S. Alden, Arend M. van der Zande, Jeevak M. Parpia, Harold G. Craighead and Paul L. McEuen, Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets, *Nano Lett.* **8**, 2458 (2008). [1](#), [41](#)

- [14] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nature Mater.* **8**, 203 (2009). [1](#)
- [15] S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov, F. El Gabaly, A. K. Schmid, A. H. Castro Neto, D. -H. Lee, and A. Lanzara, Origin of the energy bandgap in epitaxial graphene, *Nature Mater.* **7**, 259 (2008). [1](#)
- [16] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. B. C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene, *Science* **312**, 1191 (2006). [1](#)
- [17] A. Grüneis, K. Kummer, and D. V. Vyalikh, Dynamics of graphene growth on a metal surface: a time-dependent photoemission study, *New J. Phys.* **11**, 073050 (2009). [1](#)
- [18] Y. S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger, and C. Laubschat, Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 107602 (2008). [1](#)
- [19] P. Sutter, M. S. Hybertsen, J. T. Sadowski, and E. Sutter, Electronic Structure of Few-Layer Epitaxial Graphene on Ru(0001), *Nano Lett.* **9**, 2654 (2009). [1](#)
- [20] E. Sutter, D. P. Acharya, J. T. Sadowski, and P. Sutter, Scanning tunneling microscopy on epitaxial bilayer graphene on ruthenium (0001), *Appl. Phys. Lett.* **94**, 133101 (2009). [1](#)
- [21] P. Sutter, J. T. Sadowski, and E. A. Sutter, Chemistry under Cover: Tuning Metal-Graphene Interaction by Reactive Intercalation, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8175 (2010). [1](#)
- [22] H. I. Rasool, E. B. Song, M. Mecklenburg, B. C. Regan, K. L. Wang, B. H. Weiller, and J. K. Gimzewski, Atomic-Scale Characterization of Graphene Grown on Copper (100) Single Crystals, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 12536 (2011). [1](#)
- [23] A. T N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, and T. Michely, Structure of epitaxial graphene on Ir(111), *New J. Phys.* **10**, 043033 (2008). [1](#), [30](#), [41](#), [44](#), [56](#)
- [24] J. Coraux, A. T. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J. Meyer zu Heringdorf, R. van Gastel, B. Poelsema, and T. Michely, Growth of graphene on Ir(111), *New J. Phys.* **11**, 023006 (2009). [1](#), [51](#)
- [25] E. Loginova, S. Nie, K. Thürmer, N. C. Bartelt, and K. F. McCarty, Defects of

- graphene on Ir(111): Rotational domains and ridges, *Phys. Rev. B* **80**, 085430 (2009). [1](#)
- [26] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely, Structural Coherency of Graphene on Ir(111), *Nano Lett.* **8**, 565 (2008). [1](#), [41](#), [56](#)
- [27] R. van Gastel, A. T. N'Diaye, D. Wall, J. Coraux, C. Busse, N. M. Buckanie, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, T. Michely, and B. Poelsema, Selecting a single orientation for millimeter sized graphene sheets, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 121901 (2009). [1](#), [50](#)
- [28] S. Akcöltekin, M. E. Kharrazi, B. Köhler, A. Lorke, and M. Schleberger, Graphene on insulating crystalline substrates, *Nanotechnology* **20**, 155601 (2009). [2](#)
- [29] C. Lent and P. Cohen, Diffraction from stepped surfaces: I. Reversible surfaces, *Surf. Sci.* **139**, 121 (1984). [9](#), [12](#)
- [30] M. Horn-von Hoegen, Spot profile analysis low energy electron diffraction of semiconductor growth, *Z. Kristallogr.* **214**, 591–629 (1999). [12](#), [18](#), [38](#), [111](#), [123](#)
- [31] M. Horn-von Hoegen, Spot profile analysis low energy electron diffraction of semiconductor growth, *Z. Kristallogr.* **214**, 684–721 (1999). [12](#), [38](#), [111](#), [123](#)
- [32] J. Lapujoulade, A statistical model for the scattering of atoms from randomly stepped surfaces, *Surf. Sci.* **108**, 526 (1981). [12](#)
- [33] M. Henzler, Quantitative evaluation of random distributed steps at interfaces and surfaces, *Surf. Sci.* **73**, 240 (1978). [13](#)
- [34] J. Wollschläger, Simple analysis of spot splitting due to diffraction at surfaces with atomic steps, *Surf. Sci.* **383**, 103 (1997). [13](#)
- [35] E. Z. Luo, J. Wollschläger, F. Wegner, and M. Henzler, SPA-LEED studies of growth of Ag on Ag(111) at low temperatures, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **60**, 19 (1995). [13](#)
- [36] M. Abolhassani and M. Mirzaei, Unification of formulation of moiré fringe spacing in parametric equation and Fourier analysis methods, *Appl. Opt.* **46**, 7924 (2007). [16](#)
- [37] J. Moritz, W. und Landskron, *Thermal vibrations at surfaces analysed with LEED*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGA, 2003. [17](#)
- [38] V. Zielasek, A. Büssenschütt, and M. Henzler, Low-energy electron thermal diffuse scattering from Al(111) individually resolved in energy and momentum, *Phys. Rev. B* **55**, 5398–5403 (1997). [18](#)
- [39] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982). [21](#)

- [40] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986). [21](#)
- [41] C. Davisson and L. H. Germer, Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel, *Phys. Rev.* **30**, 705–740 (1927). [21](#)
- [42] I. K. Robinson, Crystal truncation rods and surface roughness, *Phys. Rev. B* **33**(6), 3830–3836 (1986). [21](#)
- [43] R. Feidenhans'l, Surface structure determination by X-ray diffraction, *Surface Science Reports* **10**, 105–188 (1989). [21](#)
- [44] U. Scheithauer, G. Meyer, and M. Henzler, A new LEED instrument for quantitative spot profile analysis, *Surf. Sci.* **178**, 441–451 (1986). [21](#), [22](#)
- [45] B. H. Müller, Heteroepitaxie mit Gitterfehlانpassung: Germanium und Silizium, Doktorarbeit, Universität Hannover (1995). [24](#)
- [46] M. Horn-von Hoegen, Spot profile analysis low energy electron diffraction of semiconductor growth, *Zeitschrift für Kristallographie* **214**, 591–629 (1999). [27](#), [39](#)
- [47] M. Henzler, und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner (1994). [27](#)
- [48] P. Kury, R. Hild, D. Thien, H.-L. Günter, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and M. Horn-von Hoegen, Compact and transferable threefold evaporator for molecular beam epitaxy in ultrahigh vacuum, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 083906 (2005). [28](#)
- [49] G. Jnawali, H. Hattab, B. Krenzer, and M. Horn von Hoegen, Lattice accommodation of epitaxial Bi(111) films on Si(001) studied with SPA-LEED and AFM, *Phys. Rev. B* **74**, 195340 (2006). [28](#), [53](#), [84](#), [86](#), [88](#), [90](#), [94](#), [101](#)
- [50] G. Jnawali, H. Hattab, C. Bobisch, A. Bernhart, E. Zubkov, R. Möller, and M. Horn-von Hoegen, Homoepitaxial growth of Bi(111), *Phys. Rev. B* **78**, 035321 (2008). [28](#), [84](#), [86](#)
- [51] A. T N'Diaye, R. van Gastel, A. J. Martínez-Galera, J. Coraux, H. Hattab, D. Wall, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. H. von Hoegen, J. M. Gómez-Rodríguez, B. Poelsema, C. Busse, and T. Michely, In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene, *New J. Phys.* **11**, 113056 (2009). [30](#), [61](#), [128](#)
- [52] H. P. Singh, Determination of thermal expansion of germanium, rhodium and iridium by X-rays, *Acta Cryst.* **A24**, 469–471 (1968). [34](#)
- [53] F. Jona, J. A. Strozier Jr and W. S. Yang, Low-energy electron diffraction for surface structure analysis, *Rep. Prog. Phys.* **45**, 527 (1982). [36](#)
- [54] J.T. Grant, Some studies on the Ir(111) surface using LEED and Auger electron spectroscopy, *Surface Science* **25**, 451 (1971). [36](#), [37](#)

-
- [55] V. Ivanov, G. Boreskov, V. Savchenko, W. E. Jr., and W. Weinberg, The chemisorption of oxygen on the iridium (111) surface, *Surface Science* **61**, 207 – 220 (1976). 36
- [56] E. A. Wood, *Vocabulary of Surface Crystallography*, *J. Appl. Phys.* **35**, 1306 (1964). 37
- [57] S. Bleikamp, J. Coraux, O. Robach, G. Renaud, and T. Michely, Twins and their boundaries during homoepitaxy on Ir(111), *Phys. Rev. B* **83**, 064103 (2011). 39
- [58] M. Horn-von Hoegen, Spot profile analysis low energy electron diffraction of semiconductor growth, *Zeitschrift für Kristallographie* **214**, 684–721 (1999). 39
- [59] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, Band Structure of Graphite, *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958). 40
- [60] R. Peierls, Quelques propriétés typiques des corps solides, *Annales de l’institut Henri Poincaré* **5**, 177 (1935). 40
- [61] N. D. Mermin, Crystalline Order in Two Dimensions, *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968). 40
- [62] J. A. Venables, G. D. T. Spiller and M Hanbucken, Nucleation and growth of thin films, *Reports on Progress in Physics* **47**, 399 (1984). 40
- [63] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* **438**, 197 (2005). 40
- [64] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, and J.-M. Debever, Heteroepitaxial graphite on 6H – SiC(0001) : Interface formation through conduction-band electronic structure, *Phys. Rev. B* **58**, 16396–16406 (1998). 40
- [65] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* **321**, 385 (2008). 41
- [66] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, and P. L. McEuen, Mechanical properties of suspended graphene sheets, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 2558 (2007). 41
- [67] B.E Nieuwenhuys and D.I Hagen and G Rovidia and G.A Somorjai, LEED, AES and thermal desorption studies of chemisorbed Hydrogen and hydrocarbons (C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_6H_{12}) on the (111) and stepped $[6(111)\times(100)]$; comparison with platinum, *Surf. Sci.* **59**, 155 – 176 (1976). 41, 46
- [68] E.V. Rut’kov and A.Ya. Tontegode, A study of the carbon adlayer on iridium, *Surf. Sci.* **161**, 373 – 389 (1985). 41, 46
- [69] I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N’Diaye, C. Busse,

- and T. Michely, Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir(111), *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056808 (2009). 41
- [70] W. J. Arnoult and R. B. McLellan, The solubility of carbon in rhodium ruthenium, iridium and rhenium, *Scripta Metallurgica* **6**, 1013 – 1018 (1972). 43
- [71] E. Loginova, S. Nie, K. Thürmer, N. C. Bartelt, and K. F. McCarty, Defects of graphene on Ir(111): Rotational domains and ridges, *Phys. Rev. B* **80**, 085430 (2009). 44, 61
- [72] G. Jnawali and H. Hattab and C.A. Bobisch and A. Bernhart and E. Zubkov and R. Möller and M. Horn-von Hoegen, Nanoscale dislocation patterning in Bi(1 1 1)/Si(0 0 1) heteroepitaxy, *Surface Science* **603**(13), 2057 – 2061 (2009). 53
- [73] G. F. Sun, J. F. Jia, Q. K. Xue, and L. Li, Atomic-scale imaging and manipulation of ridges on epitaxial graphene on 6H-SiC(0001), *Nanotechnology* **20**, 355701 (2009). 61
- [74] S. J. Chae, F. Güneş, K. K. Kim, E. S. Kim, G. H. Han, S. M. Kim, H.-J. Shin, S.-M. Yoon, J.-Y. Choi, M. H. Park, C. W. Yang, D. Pribat, and Y. H. Lee, Synthesis of Large-Area Graphene Layers on Poly-Nickel Substrate by Chemical Vapor Deposition: Wrinkle Formation, *Advanced Materials* **21**, 2328–2333 (2009). 61
- [75] P. Eckerlin and H. Kandler, Group III: Condensed Matter (Landolt-Brönstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology-New Series), Berlin: Springer **vol 6** (1971). 63, 64, 65, 72
- [76] J. J. Halvorson and R. T. Wimber, Thermal Expansion of Iridium at High Temperatures, *J. Appl. Phys.* **43**, 2519 (1972). 65, 67, 72
- [77] H. P. Singh, Determination of thermal expansion of germanium, rhodium and iridium by X-rays, *Acta Cryst.* **A24**, 469 (1968). 65, 67, 72
- [78] J. W. Arblaster, Crystallographic Properties of Iridium, *Platinum Metals Review* **54**, 93–102 (2010). 67
- [79] A. T. N'Diaye, R. van Gastel, A. J. Martínez-Galera, J. Coraux, H. Hattab, D. Wall, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, J. M. Gómez-Rodríguez, B. Poelsema, C. Busse, and T. Michely, In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene, *New J. Phys.* **11**, 113056 (2009). 74
- [80] Pletikosić, I. and Kralj, M. and Pervan, P. and Brako, R. and Coraux, J. and N'Diaye, A. T. and Busse, C. and Michely, T. , Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir(111), *Phys. Rev. Lett.* **102**, 5 (2009). 78

-
- [81] C.-M. Chan, E. Williams, and W. Weinberg, Debye temperatures of the (110) and (111) surfaces of iridium by LEED, *Surface Science* **82**, L577 (1979). 79
- [82] J. P. Oh, T. Kondo, D. Hatake, and J. Nakamura, Elastic and inelastic scattering components in the angular intensity distribution of He scattered from graphite, *Surface Science* **603**, 895 (2009). 79
- [83] C. Busse, P. Lazić, R. Djemour, J. Coraux, T. Gerber, N. Atodiressei, V. Caciuc, R. Brako, A. T. N'Diaye, S. Blügel, J. Zegenhagen, and T. Michely, Graphene on Ir(111): Physisorption with Chemical Modulation, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 036101 (2011). 79
- [84] D. J. Chadi, Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 43 (1979). 81
- [85] A. Ramstad, G. Brocks, and P. J. Kelly, Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction, *Phys. Rev. B* **51**, 14504 (1995). 82
- [86] R. A. Wolkow, Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2636 (1992). 82, 83
- [87] M. Kubota and Y. Murata, Streak patterns in low-energy electron diffraction on Si(001), *Phys. Rev. B* **49**, 4810 (1994). 82, 83
- [88] T. Shirasawa, S. Mizuno, and H. Tochiara, Structural analysis of the $c(4 \times 2)$ reconstruction in Si(0 0 1) and Ge(0 0 1) surfaces by low-energy electron diffraction, *Surface Science* **600**, 815 (2006). 82
- [89] H. Tochiara, T. Amakusa, and M. Iwatsuki, Low-temperature scanning-tunneling-microscopy observations of the Si(001) surface with a low surface-defect density, *Phys. Rev. B* **50**, 12262 (1994). 83
- [90] C. R. Ast and H. Höchst, Fermi Surface of Bi(111) Measured by Photoemission Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 177602 (2001). 84
- [91] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Y. M. Koroteev, and S. Hasegawa, Quantum well states in ultrathin Bi films: Angle-resolved photoemission spectroscopy and first-principles calculations study, *Phys. Rev. B* **75**, 035422 (2007). 84
- [92] P. Hofmann, The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties, *Progress in Surface Science* **81**, 191 – 245 (2006). 84, 85, 86
- [93] G. E. Smith, G. A. Baraff, and J. M. Rowell, Effective g Factor of Electrons and Holes in Bismuth, *Phys. Rev.* **135**, A1118 (1964). 84
- [94] M. Lu, R. J. Zieve, A. van Hulst, H. M. Jaeger, T. F. Rosenbaum, and S. Radelaar, Low-temperature electrical-transport properties of single-crystal bismuth films under pressure, *Phys. Rev. B* **53**, 1609 (1996). 84

- [95] N. Garcia, Y. H. Kao, and M. Strongin, Galvanomagnetic Studies of Bismuth Films in the Quantum-Size-Effect Region, *Phys. Rev. B* **5**, 2029 (1972). 84
- [96] Kai Liu , C. L. Chien¹, P. C. Searson , and Kui Yu-Zhang, Structural and magneto-transport properties of electrodeposited bismuth nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1436 (1998). 84
- [97] Zhibo Zhang, Xiangzhong Sun, M. S. Dresselhaus, Jackie Y. Ying, and Joseph P. Heremans, Magnetotransport investigations of ultrafine single-crystalline bismuth nanowire arrays, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1589 (1998). 84
- [98] F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, and C. L. Chien, Large Magnetoresistance of Electrodeposited Single-Crystal Bismuth Thin Films, *Science* **284**, 1335–1337 (1999). 84
- [99] C. A. Hoffman, J. R. Meyer, F. J. Bartoli, A. Di Venere, X. J. Yi, C. L. Hou, H. C. Wang, J. B. Ketterson, and G. K. Wong, Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films, *Phys. Rev. B* **48**, 11431 (1993). 84
- [100] A. L. Weisenhorn, P. N. Henriksen, H. T. Chu, R. D. Ramsier, and D. H. Reneker, Atomically resolved images of bismuth films on mica with an atomic force microscope, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1333 (1991). 84
- [101] M. Kammler and M. Horn-von Hoegen, Low energy electron diffraction of epitaxial growth of bismuth on Si(1 1 1), *Surface Science* **576**, 56 (2005). 84
- [102] T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, and T. Sakurai, Nanofilm Allotrope and Phase Transformation of Ultrathin Bi Film on Si(111)- 7×7 , *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105501 (2004). 84
- [103] Tadaaki Nagao, Takumi Doi, Takeharu Sekiguchi and Shuji Hasegawa, Epitaxial Growth of Single-Crystal Ultrathin Films of Bismuth on Si(111), *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4567 (2000). 84
- [104] G. Jnawali, T. Wagner, H. Hattab, R. Möller, and M. Horn-von Hoegen, Nucleation and initial growth in the semimetallic homoepitaxial system of Bi on Bi(111), *Phys. Rev. B* **79**, 193306 (2009). 84
- [105] G. Jnawali, H. Hattab, C. Bobisch, A. Bernhart, E. Zubkov, R. Möller, and M. Horn-von Hoegen, Nanoscale dislocation patterning in Bi(111)/Si(001) heteroepitaxy, *Surf. Sci.* **603**, 2057 (2009). 84, 98
- [106] G. Jnawali, H. Hattab, F.-J. Meyer zu Heringdorf, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen, Lattice-matching periodic array of misfit dislocations: Heteroepitaxy of Bi(111) on Si(001), *Phys. Rev. B* **76**, 035337 (2007). 84, 89, 90
- [107] G. Jnawali, H. Hattab, C. Bobisch, A. Bernhart, E. Zubkov, F.-J. Meyer zu

- Heringdorf, R. Möller, B. Krenzer, and M. Horn von Hoegen, Nanopattern Formation by Periodic Array of Interfacial Misfit Dislocations in Bi(111)/Si(001) Heteroepitaxy, *MRS Proceedings* **1059**, KK07–07 (2008). [84](#), [89](#)
- [108] H. Hattab, E. Zubkov, A. Bernhart, G. Jnawali, C. Bobisch, B. Krenzer, M. Acet, R. Möller, and M. Horn-von Hoegen, Epitaxial growth of thin, low defect Bi films on Si(001): strain state, surface morphology and defects, *Thin Solid Films* **516**, 8227 (2008). [84](#), [90](#), [101](#)
- [109] G. Jnawali, H. Hattab, C. A. Bobisch, E. Zubkov, C. Deiter, T. Weisemoeller, F. Bertram, J. Wollschläger, R. Möller, and M. Horn-von Hoegen, Epitaxial growth of Bi(111) on Si(001), *e-J. of Surf. Sci. Nanotech.* **7**, 441 (2009). [84](#), [86](#)
- [110] C. Bobisch, A. Bannani, M. Matena and R. Möller, Ultrathin Bi films on Si(100), *Nanotechnology* **18**, 055606 (2007). [84](#)
- [111] D. L. Partin, J. Heremans, D. T. Morelli, C. M. Thrush, C. H. Olk, and T. A. Perry, Growth and characterization of epitaxial bismuth films, *Phys. Rev. B* **38**, 3818–3824 (1988). [84](#)
- [112] F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, and C. L. Chien, Large Magnetoresistance of Electrodeposited Single-Crystal Bismuth Thin Films, *Science* **284**, 1335 (1999). [84](#)
- [113] D.-H. Kim, S.-H. Lee, J.-K. Kim, and G.-H. Lee, Structure and electrical transport properties of bismuth thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science* **252**, 3525 (2006). [84](#)
- [114] T. Aruga and Y. Murata, Ordered-defect model for Si(001)-(2×8), *Phys. Rev. B* **34**, 5654 (1986). [84](#)
- [115] Ch. Park, R. Z. Bakhtizin, T. Hashizume, and T. Sakurai, Strain relief and ordering of (2×n)-Bi structure on Si(100), *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 2049 (1994). [84](#)
- [116] Young Joo Lee, Sung Yong Lee and Sehun Kim, Reconstructions and step structures on vicinal Si(001) surfaces by interaction with Bi, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1953 (1999). [84](#)
- [117] S. Bulavenko, I. Koval, P. Melnik, N. Nakhodkin, and H. Zandvliet, STM investigation of the initial adsorption stage of Bi on Si(1 0 0)-(2×1) and Ge(1 0 0)-(2×1) surfaces, *Surface Science* **482-485**, 370 – 375 (2001). [84](#)
- [118] M. Shimomura and K. Miki and T. Abukawa and S. Kono, Structures of the nanowire and 2×n of Bi/Si(001), *Surface Science* **447**, L169 (2000). [84](#)
- [119] Y. Liu and R. E. Allen, Electronic structure of the semimetals Bi and Sb, *Phys. Rev. B* **52**, 1566 (1995). [85](#)

- [120] H. Mönig, J. Sun, Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. Wells, E. V. Chulkov, K. Pohl, and P. Hofmann, Structure of the (111) surface of bismuth: LEED analysis and first-principles calculations, *Phys. Rev. B* **72**, 085410 (2005). 86
- [121] M. von Hoegen, A. Al-Falou, H. Pietsch, B. Müller, and M. Henzler, Formation of interfacial dislocation network in surfactant mediated growth of Ge on Si(111) investigated by Spa-Leed: Part I, *Surface Science* **298**, 29 (1993). 89
- [122] G. Jnawali, H. Hattab, C. Bobisch, A. Bernhart, E. Zubkov, R. Möller, and M. H. von Hoegen, Nanoscale dislocation patterning in Bi(1 1 1)/Si(0 0 1) heteroepitaxy, *Surface Science* **603**, 2057 (2009). 90
- [123] A. Hanisch, B. Krenzer, T. Pelka, S. Möllenbeck, and M. Horn-von Hoegen, Thermal response of epitaxial thin Bi films on Si(001) upon femtosecond laser excitation studied by ultrafast electron diffraction, *Phys. Rev. B* **77**, 125410 (2008). 101
- [124] G. Jnawali, Th. Wagner, H. Hattab, R. Möller, A. Lorke and M. Horn-von Hoegen, Two-Dimensional Electron Transport and Scattering in Bi(111) Surface States, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8**, 27 (2010). 101
- [125] G. Jnawali, H. Hattab, C. A. Bobisch, A. Bernhart, E. Zubkov, R. Möller, and M. Horn-von Hoegen, Homoepitaxial growth of Bi(111), *Phys. Rev. B* **78**, 035321 (2008). 101, 121
- [126] J. Sadowski, R. Bakhtizin, A. Oreshkin, T. Nishihara, A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, K. Nakajima, and T. Sakurai, Epitaxial C₆₀ thin films on Bi(0 0 0 1), *Surface Science* **601**, L136 (2007). 101, 104, 108, 109
- [127] A. I. Oreshkin, R. Z. Bakhtizin, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai, Formation of highly crystalline C₆₀ molecular films on Bi(0001)/Si(111) surface, *JETP Letters* **86**, 522 (2007). 101
- [128] E. Osawa, Superaromaticity., *Kagaku* **25**, 854 (1970). 101
- [129] E. O. Z. Yoshida, Aromaticity, *Kagaku Dojin* **22**, 174 (1971). 101
- [130] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature* **318**, 162 (1985). 101
- [131] W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos and Donald R. Huffman, Solid C₆₀: a new form of carbon, *Nature* **347**, 354 (1990). 101
- [132] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton, Crystal structure and bonding of ordered C₆₀, *Nature* **353**, 147 (1991). 102
- [133] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare and K. Prassides,

- Structural Phase Transitions in the Fullerene C₆₀, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992). 102
- [134] Jian Ping Lu, X.-P. Li, and Richard M. Martin, Ground state and phase transitions in solid C₆₀, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1551 (1992). 102
- [135] D. M. Poirier, D. W. Owens, and J. H. Weaver, Alkali-metal-fulleride phase equilibria, *Phys. Rev. B* **51**, 1830 (1995). 103
- [136] H. Kasatani, H. Terauchi, Y. Hamanaka, and S. Nakashima, X-ray-diffraction study of the phase transition in a C₆₀ single crystal, *Phys. Rev. B* **47**, 4022 (1993). 104
- [137] E. A. Katz, D. Faiman, S. Shtutina, and A. Isakina, Deposition and structural characterization of high quality textured C₆₀ thin films, *Thin Solid Films* **368**, 49 (2000). 113
- [138] A. Goldoni, C. Cepek, and S. Modesti, First-order orientational-disordering transition on the (111) surface of C₆₀, *Phys. Rev. B* **54**, 2890 (1996). 113, 116
- [139] L. Shebanovs, J. Maniks, and J. Kalnacs, X-ray diffraction study of crystallographic parameters and debye temperature of C₆₀ single crystals, *Journal of Crystal Growth* **234**, 202 (2002). 115
- [140] A. U. MacRae and L. H. Germer, Thermal Vibrations of Surface Atoms, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 489 (1962). 115
- [141] R. M. Feenstra, A. J. Slavin, G. A. Held, and M. A. Lutz, Surface diffusion and phase transition on the Ge(111) surface studied by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3257 (1991). 116
- [142] R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij, and G. Comsa, Reentrant layer-by-layer growth during molecular-beam epitaxy of metal-on-metal substrates, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 733 (1990). 119
- [143] P. Šmilauer, M. R. Wilby, and D. D. Vvedensky, Reentrant layer-by-layer growth: A numerical study, *Phys. Rev. B* **47**, 4119 (1993). 119
- [144] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, Step Motion on Crystal Surfaces, *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966). 119
- [145] R. L. Schwoebel, Step Motion on Crystal Surfaces. II, *J. Appl. Phys.* **40**, 614 (1969). 119
- [146] W. F. Egelhoff and I. Jacob, Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) Oscillations at 77 K, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 921 (1989). 119
- [147] M. Henzler, Measurement of surface defects by low-energy electron diffraction, *Appl. Phys. A* **34**, 205 (1984). 120

- [148] M. Horn and M. Henzler, Leed studies of Si molecular beam epitaxy onto Si(111), *Journal of Crystal Growth* **81**, 428 (1987). 121
- [149] M. Henzler, Quantitative evaluation of random distributed steps at interfaces and surfaces, *Surface Science* **73**, 240 (1978). 123
- [150] P. Hahn, J. Clabes, and M. Henzler, LEED-investigations and work-function measurements of the first stages of epitaxy of tungsten on tungsten (110), *J. Appl. Phys.* **51**, 2079 (1980). 123
- [151] W. Ostwald, Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **34**, 495 (1900). 124
- [152] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, and T. Michely, Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moiré on Ir(111), *Phys Rev Lett.* **97**, 215501 (2006). 128
- [153] A. T. N'Diaye, T. Gerber, C. Busse, J. Myslivec, J. Coraux, and T. Michely, A versatile fabrication method for cluster superlattices, *New J. Phys.* **11**, 103045 (2009). 128
- [154] I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C. R. Ast, and K. Kern, Atomic Hole Doping of Graphene, *Nano Lett.* **8**, 4603 (2008). 129
- [155] O. Üzengi Aktürk and M. Tomak, Bismuth doping of graphene, *Appl. Phys Rev Lett.* **96**, 081914 (2010). 129
- [156] P. W. Sutter, P. M. Albrecht, and E. A. Sutter, Graphene growth on epitaxial Ru thin films on sapphire, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 213101 (2010). 129

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Veröffentlichungen

1. M. Horn-von Hoegen, G. Jnawali, and H. Hattab. Interplay of strain state, misfit dislocation array and lattice parameter in hetero epitaxial systems: Bi(111) on Si(001), (in preparation for Submission to Physical Review B)
2. D. Meyer, G. Jnawali, H. Hattab, M. Horn-von Hoegen. Sudden Onset of Strain Relaxation in Bi(111)/Si(001) Hetero Epitaxy. Preprint (in preparation for Submission to Appl. Phys. Lett.)
3. G. Jnawali, Th. Wagner, H. Hattab, P. Zahl, C. Klein, D. P. Acharya, P. Sutter, A. Lorke, and M. Horn-von Hoegen. Electron scattering effect on 2-dimensional electron transport at Bi(111) surface state, (in preparation for Submission to Physical Review Letters)
4. H. Hattab, A.T. N'Diaye, D. Wall, C. Klein, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen. Interplay of wrinkles, strain, and lattice parameter in Graphene layers on Iridium. Nano Lett., 12, 678 (2012)
5. H. Hattab, A.T. N'Diaye, D. Wall, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and M. Horn-von Hoegen. Growth temperature depend-ent graphene alignment on Ir(111). Appl. Phys. Lett. 98, 141903 (2011)
6. Claudius Klein, Tobias Nabbefeld, Hichem Hattab, Dennis Meyer, Giriraj Jnawali, Martin Kammler, Frank Meyer zu Heringdorf, Anke Golla-Franz, Bernhard Möller, Thomas Schmidt, Martin Henzler, and Michael Horn-von Hoegen. Lost in reciprocal space? Determination of the scattering condition in spot profile analysis low-energy electron diffraction, Review of Scientific Instruments 82, 035111 (2011)
7. Alpha T. N'Diaye, Raoul van Gastel, Antonio J. Martinez-Galera, Johann Coraux, Hichem Hattab, Dirk Wall, Frank-J. Meyer zu Heringdorf, Micheal Horn-von Hoegen, Jose M. Gomez-Rodriguez, Bene Poelsema, Carsten Busse and Thomas Michely. Steering the growth and watching the strain of epitaxial graphene on Iridium(111). IMC 17 proc. (2010)

8. G. Jnawali, Th. Wagner, H. Hattab, R. Möller, A. Lorke and M. Horn-von Hoegen. Two-dimensional electron transport and scattering in Bi(111) surface states. *Elec. J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 8, 27 (2010)
9. A. T. N'Diaye, R. van Gastel, A. J. Martínez-Galera, J. Coraux, H. Hattab, D. Wall, F. -J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, J. M. Gómez-Rodríguez, B. Poelsema, C. Busse, T. Michely. In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene. *New Journal of Physics* 11, 113056 (2009)
10. G. Jnawali, H. Hattab, C.A. Bobisch, A. Bernhart, E. Zubkov, R. Möller and M. Horn-von Hoegen. Nanoscale dislocation patterning in Bi(111)/Si(001) heteroepitaxy. *Surf. Sci.* 603, 2057 (2009)
11. G. Jnawali, Th. Wagner, H. Hattab, R. Möller and M. Horn-von Hoegen. Nucleation and initial growth in the semimetallic homoepitaxial system of Bi on Bi(111). *Phys. Rev. B* 79, 193306 (2009)
12. G. Jnawali, H. Hattab, C. A. Bobisch, E. Zubkov, C. Deiter, T. Weisemoeller, F. Bertram, J. Woll-schläger, R. Möller and M. Horn-von Hoegen. Epitaxial growth of Bi(111) on Si(001). *e-J. of Surf. Sci. Nanotech.* 7, 441 (2009)
13. G. Jnawali, H. Hattab, C. Bobisch, A. Bernhart, E. Zubkov, R. Möller and M. Horn-von Hoegen. Homoepitaxial growth of Bi(111). *Phys. Rev. B* 78, 035321 (2008)
14. H. Hattab, E. Zubkov, A. Bernhart, G. Jnawali, C. Bobisch, B. Krenzer, M. Acet, R. Möller and M. Horn- von Hoegen. Epitaxial growth of thin, low defect Bi films on Si(001): strain state, surface morphology and defects. *Thin Solid Films* 516, 8227 (2008)
15. G. Jnawali, H. Hattab, C. Bobisch, A. Bernhart, E. Zubkov, F.-J. Meyer zu Heringdorf, R. Möller, B. Krenzer and M. Horn von Hoegen. Nanopattern formation by periodic array of interfacial misfit dislocations in Bi(111)/Si(001) heteroepitaxy. *MRS Proceedings* 1059-KK07-07 (2008)
16. G. Jnawali, H. Hattab, F.-J. Meyer zu Heringdorf, B. Krenzer and M. Horn- von Hoegen. Lattice-matching periodic array of misfit dislocations: Heteroepitaxy of Bi(111) on Si(001). *Physical Review B* 76, 035337 (2007)
17. G. Jnawali, H. Hattab, B. Krenzer and M. Horn von Hoegen. Lattice accommodation of epitaxial Bi(111) films on Si(001) studied with SPA-LEED and AFM. *Phys. Rev. B* 74, 195340 (2006)

Präsentationen

- H. Hattab, G. Jnawali, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen. Resistance of a single atom: Scattering of electrons by single adatoms and small islands during homoepitaxial growth of Bi(111) films. (O 55.30) DPG Frühjahrstagung Berlin 2008
- H. Hattab, G. Jnawali, T. Wagner, R. Möller, M. Horn-von Hoegen. 2D electrical conductivity in the Bi(111) surface state. (O 27.56) DPG Frühjahrstagung Dresden 2009
- H. Hattab. Precision lattice parameter measurements using SPA-LEED. SPA-LEED Workshop Osnabrück 2009
- H. Hattab, D. Meyer, G. Jnawali, and M. Horn-von Hoegen. Ultrathin Epitaxial Molecular C60 Layers on Bi(111): Morphology, Strain State, and Order-Disorder Phase Transition. (O 59.58) DPG Frühjahrstagung Regensburg 2010
- D. Meyer, H. Hattab, G. Jnawali, D. Wall, F. -J. Meyer zu Heringdorf, and M. Horn-von Hoegen. Morphology of Graphene Layers on Ir(111) Studied by SPA-LEED. (MM 26.82) DPG Frühjahrstagung Regensburg 2010

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die es durch ihren Beitrag erst ermöglicht haben, dass diese Arbeit zustande kam.

Zuallererst gilt mein Dank Prof. Dr. Horn von Hoegen für die freundliche Überlassung des hochinteressanten Themas und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes im Rahmen des SFB 616 “Energiedissipation an Oberflächen”. Dabei möchte ich mich ganz besonders für seinen kompetenten Rat und ebenso für jede erdenkliche, hilfreiche Unterstützung und viele anregende Diskussionen bedanken.

Dirk Wall und Dr. F. Meyer zu Heringdorf danke ich für die Zusammenarbeit, Unterstützung bei dem Umbau der Kammer für die Graphen-Messung, die konstruktiven Vorschläge und Diskussion der Ergebnisse.

Bei Dr. M. Kammler möchte ich mich bedanken für die Diskussion der Ergebnisse von Bismuth und C_{60} .

G. Jnawali danke ich für seinen Beitrag und viele anregende Diskussionen am Anfang meiner Promotion, bevor er unser Team wegen seines zweijährigen Aufenthaltes als Postdoc in den USA verließ.

Meinem Diplomanden Dennis Meyer verdanke ich die friedliche Zusammenarbeit im Labor und die Reproduzierung der C_{60} -Messungen. Außerdem danke ich ihm für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Diese Arbeit ist entstanden durch eine Kooperation zwischen mehreren Arbeitsgruppen. Anhang der Graphen-Messungen bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe Michely (Universität zu Köln, II. Physikalisches Institut) und der Arbeitsgruppe Poelsema (Physics of Interfaces and Nanomaterials, MESA+ Institute for Nanotechnology, University of Twente, The Netherlands) und besonders bei Dr. Alpha N’Diaye, Dr. Coraux, Prof. Dr. Bene Poelsema, Prof. Dr. Thomas Michely und Prof. Dr. Bene Poelsema für die konstruktive Kooperation und die anregenden Meetings. Dr. Coraux danke ich auch für die freundliche Genehmigung der Nutzung seines LEED-Bilds. Bei der C_{60} -Messung möchte ich Dr. Christian A. Bobisch aus der Arbeitsgruppe Möller (Universität Duisburg-Essen) für die Überlassung der Verwendung seines STM-Bildes danken.

Bei den Herren Phys.-Ing. Heinz Wolf und Lukas Kujawinski möchte ich mich für den schnellen technischen Support und die schnelle Hilfe bedanken, wenn mal wieder etwas repariert werden sollte.

Für die Verwaltungsaufgabe danke ich Angela Poddig bzw. Maria Dunke für die Organisation der hervorragenden SFB-Wokshops.

Kornelia Huba, Sevilay Akcöltekin, Claudius Klein, Christian Witt und Piere Kirschbaum danke ich für ihre freundliche Übernahme des Korrekturlesens der Arbeit.

Ich bedanke mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe bzw. des Sonderforschungsbereichs 616 für das gute Arbeitsklima und die schöne Atmosphäre, die mir in guter Erinnerung bleiben.

Ein herzlicher Dank gilt meiner Familie, insbesondere meiner Mutter. Ohne ihre Unterstützung, sowie Verständnis und Geduld während meiner gesamten Ausbildung, wäre diese Promotion nicht möglich gewesen.

Zum Schluss danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Sonderforschungsbereich 616, mit deren finanziellen Unterstützung es überhaupt erst möglich war, diese Arbeit durchzuführen.